

CHEMIK POLSKI

CZASOPISMO

POŚWIĘCONE WSZYSTKIM GAŁĘZIOM CHEMII

TEORETYCZNEJ I STOSOWANEJ

Nr 6.

7 lutego 1906 r.

Rok VI

O jodometrycznem oznaczaniu miana KMnO_4 .

(Dok.).

Przez Tadeusza Miłobędzkiego.

4. Oznaczenie m. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ podług jodu odważonego.

Preparat jodu pochodził od Kahlbauma (resublimatum); był próbowany, na zawartość JCN według Kraucha; JCN nie zawierał. Wogóle obawy chemików co do zanieczyszczenia produktu surowego, a co dopiero resublimowanego jodu jodkiem cyanu, jak to wykazali niedawno Milhauer i Hac ¹⁾, zdają się być mocno przesadzone.

Oczyszczałem jod od resztek Cl i Br i następnie odważałem do oznaczenia miana tak, jak to Treadwell zaleca w swym podręczniku. Więć jod był bardzo powoli 2 razy sublimowany, raz zmieszany z KJ, a drugi raz już sam. Potem suszony nad CaCl_2 w eksykatorze, posiadającym brzegi szlifowane, lecz nie posmarowane wazeliną ani tłuszczem. Odważany był w roztworze nasyconym KJ w małych słóeczkach z korkami przyszlifowanymi.

W poniżej umieszczonej tablicy V pionowe kolumny znaczą to samo, co w tablicy IV.

TABLICA V.

1) 44,91	44,95	44,92	(17,7°)	44,90	(15°).	cm^3	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$=0,9742$	J,	miano	$=0,021697$	J
2) 41,18	41,15	41,12	(17,4°)	41,11			"	$=0,8923$	J	"	$=0,021705$	J
3) 43,11	43,14	43,11	(17,8°)	43,09			"	$=0,9354$	J	"	$=0,021708$	J
4) 41,49	41,51	41,48	(17,3°)	41,47			"	$=0,8993$	J	"	$=0,021685$	J
5) 44,58	44,62	44,59	(17,2°)	44,58			"	$=0,9674$	J	"	$=0,021700$	J
6) 34,80	34,84	34,81	(19,2°)	34,79			"	$=0,7544$	J	"	$=0,021684$	J
7) 41,78	41,80	41,77	(18,5°)	41,75			"	$=0,9057$	J	"	$=0,021693$	J
8) 38,08	38,10	38,07	(19,2°)	38,05			"	$=0,8250$	J	"	$=0,021682$	J
9) 36,58	36,61	36,58	(18,7°)	36,56			"	$=0,7934$	J	"	$=0,021701$	J
10) 37,33	37,36	37,33	(18,6°)	37,31			"	$=0,8099$	J	"	$=0,021707$	J

Średnie miano $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0,021696$ J
i oznaczone jest ze ścisłością $\pm 0,01\%$

Pierwsze pięć oznaczeń robione są z jednego i tego samego preparatu,

¹⁾ Z. f. anal. Ch. 44, 286.



Ze zbiorów Biblioteki Głównej Politechniki Łódzkiej

suszonego 24 godziny; podczas tych 5-u oznaczeń roztwór jodu (mniej więcej 250 cm^3 płynu), do którego dolewałem tiosiarczan, zawierał w sobie 45 cm^3 2n H_2SO_4 ¹⁾. Następne dwa oznaczenia były robione z tego samego jodu, lecz bez kwasu siarczanego. Wreszcie 3 ostatnie również bez kwasu, lecz z zupełnie oddzielnie otrzymanego i oczyszczonego preparatu i suszonego nie 24 godziny, lecz 48 godz. Wszystkie oznaczenia dały miana zupełnie do siebie podobne.

Jako wskaźnika używałem krochmalu rozpuszczalnego, uprzejmie mi przez kolegę K. Jabłczyńskiego udzielonego i własną jego metodą ²⁾ oczyszczanego. Z przyjemnością podkreślam tutaj doskonałą sprawność tego preparatu.

Tiosiarczan przygotowany został przed 9-oma miesiącami. Miano jego, oznaczone w ten sam sposób, jak dziś, w trzy tygodnie po przygotowaniu równało się 0,021714 J, jak to widać z poniżej umieszczonych danych:

1)	34,33 (15,0 ⁰) cm^3	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	= 0,7446 J.	Miano = 0,021695 J
2)	37,88 (15,0 ⁰) "	"	= 0,8225 J.	" = 0,021708 J
3)	48,65 (15,0 ⁰) "	"	= 1,0567 J.	" = 0,021720 J
4)	37,84 (15,0 ⁰) "	"	= 0,8224 J.	" = 0,021733 J
				Średnia = 0,021714 J

a że dziś, jak to podałem przed chwilą = 0,021696 J, w ciągu dziesięciu miesięcy zmieniło się o 0,08%. Więc hyle jakiś czas poczekać, miano $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ w ciągu stania zmienia się niewiele.

Wreszcie, jeżeli ciężar wł. jodu dla okągłości przyjmiemy za 5, to kierując się tym samym rachunkiem skróconym, co dla $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (bez uszczerbku i w tym i w tamtym przypadku dla pożądaney przeze mnie ścisłości), otrzymamy w wadze absolutnej miano badanego $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ o (0,024—0,01) = 0,014% większe od 0,021696, czyli:

$$1 \text{ cm}^3 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0,021699 \text{ J.}$$

5. Oznaczenie stosunku KMnO_4 do $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Roztwór (mniej więcej 250 cm^3 płynu), z którego rugowałem jod, zawierał 5 g KJ i 50 cm^3 2n— H_2SO_4 .

Nadmanganian wylewałem z tej samej biurety (T. M. II), która mi poprzednio służyła do oznaczania miana podług szczawianu, zaś tiosiarczan również jak i tamtym razem z biurety T. M. I.

Kroplę ostatnią KMnO_4 ocierałem o brzeg zlewki i splókiwałem do wnętrza. Przeto dla otrzymania istotnego miana wylanego KMnO_4 owej półkropli, którą dla ścisłości zwykle odejmuję, tutaj odejmować nie mogłem. Natomiast podczas redukcji zapomocą $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ wyrugowanego jodu odejmować ją musiałem. Krócej—trzecia kolumna danych oznaczania, zszeregowana

¹⁾ Nie zaś HCl: porów. Meineke. Lieb. Ann. 261, 346.

²⁾ Chemik Polski 5, 225.



nych na modłę poprzednich rozdziałów, w oznaczaniu ilości KMnO_4 znika, ale w oznaczaniu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ porządek kolumn pozostaje ten sam (tablica VI).

TABLICA VI.

- 1) KMnO_4 39,04 39,05 (18,6°) 39,03 (15°) = $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 44,80 44,84 44,81 (18,2°) 44,79 (15°)
 $1 \text{ cm}^3 \text{ KMnO}_4 = 1,1476 \text{ cm}^3 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
- 2) KMnO_4 39,04 39,05 (17,9°) 39,03 (15°) = $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 44,84 44,88 44,85 (18,2°) 44,83 (15°)
 $1 \text{ cm}^3 \text{ KMnO}_4 = 1,1486 \text{ cm}^3 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
- 3) KMnO_4 39,10 39,11 (17,8°) 39,10 (15°) = $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 44,90 44,94 44,91 (18°) 44,89 (15°)
 $1 \text{ cm}^3 \text{ KMnO}_4 = 1,1481 \text{ cm}^3 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
- 4) KMnO_4 39,06 39,07 (17,8°) 39,06 (15°) = $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 44,82 44,86 44,83 (18,2°) 44,81 (15°)
 $1 \text{ cm}^3 \text{ KMnO}_4 = 1,1472 \text{ cm}^3 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
- 5) KMnO_4 39,06 39,07 (17,9°) 39,05 (15°) = $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 44,72 44,86 44,83 (18,3°) 44,81 (15°)
 $1 \text{ cm}^3 \text{ KMnO}_4 = 1,1475 \text{ cm}^3 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Średnio $1 \text{ cm}^3 \text{ KMnO}_4 = 1,1478 \text{ cm}^3 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ [ściskość $\pm 0,02\%$].

Czyli $1 \text{ cm}^3 \text{ KMnO}_4 = 1,1478 \text{ cm}^3 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Ponieważ zaś $1 \text{ cm}^3 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, podług w rozdziale 3-im przytoczonego oznaczenia, odpowiada $0,021699 \text{ g}$ jodu, to $1 \text{ cm}^3 \text{ KMnO}_4 = (1,1478 \cdot 0,021699 \text{ g}$ jodu. A że jedna i ta sama ilość nadmanganianu (2KMnO_4), równoważna jest $5\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (według ciężarów atom. na 1906 r. = 5.134,10) i 10 J (10.126,97) miano mego KMnO_4 oznaczone w jodzie, a przeliczone na $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ będzie się równało:

$$\frac{1,1478 \cdot 0,021699 \cdot 5 \cdot 134,10}{10 \cdot 126,97} = 0,0131518 \text{ Na}_2\text{C}_2\text{O}_4.$$

Miano tego samego KMnO_4 , oznaczone bezpośrednio według $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 0,0131385 \text{ Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, a więc jodometryczne oznaczenie wypada o 0,1% większe

Nie jest to różnica, wynikająca z omyłek mych doświadczeń. Widzieliśmy, że miano KMnO_4 było oznaczone podług zważonego $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ze ścisłością $\pm 0,02\%$ (rozdział 3). Miano jodometryczne, jako iloczyn z 1,1478 ($\pm 0,02\%$) przez 0,021699 ($\pm 0,01$) również jest ściśle $\pm 0,02\%$, gdyż

$$\sqrt{\frac{100^2 \cdot 0,02 + 100^2 \cdot 0,01^2}{100^2}} = \pm 0,02.$$

Doszukiwałby się przeto można było różnicy nasamprzód w nieczystości preparatów $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ i jodu.

Co do pierwszej soli — wątpliwości, że była czysta być nie może, a to w myśl cytowanych wyżej badań Sörensena i Andersena, a przed niedawnym czasem Lunge¹⁾.

Z wątpliwości mej co do jodu 1) czy reakcja oznaczenia miana $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ w roztworze kwaśnym nie idzie inaczej, niż w roztworze obojętnym i 2) czy jod nie zawierał czasem wilgoci — pochodziły oznaczenia 6 i 7, a potem 8, 9 i 10 (tabl. V). Różnicy tutaj w mianach, jak wiadomo, nie znalazłem.

Nawiasem muszę przypomnieć, że jod jest bardzo mało hygroskopijny.

¹⁾ Z. f. ang. Ch. 18, 1520.



Meineke dowiódł ¹⁾, że jod trzymany 5 dni w atmosferze sztucznie nasyconej parą wodną zyskał na wadze zaledwie 0,06%. Mój jod, nawet ten, co był suszony tylko 24 godziny, rozarty z przeprażonym uprzednio Ag_2O , t. j. zamieniony w AgJ , a potem, już jako AgJ , ogrzany w rurce szklanej, nie dawał na niej rosy, czyli nie zawierał wilgoci.

W oznaczeniu jodometrycznem miana KMnO_4 pozostają do rozpatrzenia 1) równoważniki cząsteczkowe szczawianu sodowego i jodu; 2) czy KMnO_4 rzeczywiście wypiera tyle jodu, ile z równania wypada.

Co do pierwszego punktu — dziś obowiązujące ciężary at. sodu (23,048) i węgla (12,0) uchodziły dotąd za bardzo ściśle oznaczone, równoważnik zaś jodu nie tak ściśle. Jednakże najnowsze a bardzo ściśle badania wykazały ²⁾, że i sól, i węgiel, i jod mają odmienne nieco ciężary od dziś przyjętych. Przygotowuje się też na 1907 rok zmiana wielu ciężarów atom. w myśl tych badań. Jeśli jednak już dzisiaj te nowe wielkości wstawimy do wzoru, przeistaczającego miano jodowe KMnO_4 na miano według $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ($\text{Na}=23,01$; $\text{C}=12,02$; $\text{J}=126,98$), to

$$1 \text{ cm}^3 \text{ KMnO}_4 = \frac{1,1478 \cdot 0,021699 \cdot 5 \cdot 134,04}{10 \cdot 126,98} = 0,013144 \text{ Na}_2\text{C}_2\text{O}_4.$$

a w takim razie metoda Volharda będzie dawała miano KMnO_4 tylko o 0,04% większe ($0,013144 - 0,0131385 = 0,0000055 = 0,04\%$). Ponieważ każde z tych mian było oznaczone ze ścisłością 0,02%, można uważać, że różnica bardzo to niewielka, albo zgoła żadna. Czyli według tego oto mego badania — sposób Volharda jest dobry i z powodzeniem w chemii analitycznej może być stosowany.

Wobec jednak wzmianek w literaturze, co harmonizuje z drugim punktem mych skrupułów, że reakcyą rugowania jodu nie zawsze jest zupełna ³⁾, bądź też naodwrot, że w reakcyi tej w pewnych warunkach uczestniczy i tlen atmosferyczny ⁴⁾, wskutek czego w danym przypadku więcej się jodu ruguje, niż mu to przystoi, przedsięwzięłem dalsze w tym kierunku badania, które są w biegu.

Badanie niniejsze wykonałem i w dalszym ciągu prowadzę w pracowni chemicznej Muzeum Przemysłu i Handlu w Warszawie dzięki wysokiej gościnności Zarządu Muzeum i kierownika pracowni p. d-ra Jana Bieleckiego. W szczególności temu ostatniemu składam w tem miejscu serdeczne podziękowanie za tę niezmierną uprzejmość, jaką mi okazywał i wciąż okazuje w dostarczaniu niezbędnych mi przyrządów i preparatów.

¹⁾ Z. f. anal. Chem. **32**, 464. ²⁾ Sprawozdanie komisji ciężarów atomowych. Chem. Pol. z r. b., № 4. ³⁾ Porów. Crotogino. Z. f. anorg. Chemie **24**, 230. ⁴⁾ Volhard (HNO_2), Annal. **193**, 333, Ostwald (KBrO_3 w obecności CrO_3). Z. f. phys. Chem. **2**, 137, Wagner ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). Z. f. anorg. Ch. **19**, 427.



Rongalit, nowy produkt wywabowy.

Do dawniejszych środków redukujących, jakie praktyka drukarska pozyskała w dwu produktach farmalinowych: hydrosiarczynie NF (Hoechst) i hyraldycie (Cassella) przybywa obecnie rongalit (Badeńskiej fabryki aniliny i sody), który swą potężną siłą redukującą (wywabową) przewyższa oba pierwsze produkty; świetnie bowiem wywabia, co prawda w koniecznej obecności roztworu soli metalicznej, nawet takie barwy, jak bordeaux α -naftyloaminowy i jemu podobne, które, jak wiadomo, odpornie się zachowują względem hydrosiarczynu NF i hyraldytu.

W dwójnasób też wyższa od nich jest siła redukująca rongalitu. Jest on formalinowym sulfoksylanem sodu i według patentu francuskiego (350607 z dn. 7 stycznia i 20 czerwca 1905 r.) pozostaje po oczyszczeniu hydrosiarczynu formalinowego zapomocą krystalizacji, strącania lub wyciągania ze współudziałem barwnika; przyczem, jako produkt poboczny oddziela się siarczyn kwaśny formalinowy.

Wspomniana firma badeńska podaje w wydawniczej broszurze próbki tkanin, pochodzących z praktyki fabrycznej, które wykazują niezwykłą czystość bieli wywabowej oraz żywość wywabów barwnych, wykonanych w druku na tłach różnokolorowych zapomocą rongalitu. Obok przepisów, według których się przygotowują farby wywabowe, znajdujemy w tejże broszurze dokładny plan parownika ciągłego, aparatu podobnego do kotła Mathera i Plattha, w którym jednak tkanina podlega działaniu przegrzanej pary i bez przystępu powietrza, co jest warunkiem nieodzownym należytego udawania się druku wywabowego.

Dla zwykłych barwników azowych biel wywabowa składa się z 200 — 300 cz. rongalitu C i 700 — 800 zagęszczalnika przygotowanego z krochmalu i tragantu, albo krochmalu palonego. Typowym zaś wywabem barwnym będzie następujący: 16 cz. auraminy, 4 g błękitu metylenowego, 150 cz. rongalitu C, 540 cz. roztworu gumy, 125 cz. alkoholu, 80 cz. taniny i 85 cz. aniliny.

Po druku parujemy tkaninę w parze suchej, wolnej od powietrza; poczem zredukowaną farbę utleniaemy bądź w powietrzu, bądź parując z przystępem powietrza, bądź też przepuszczając tkaninę przez kąpiel, zawierającą nieco dwuchromianu sodu.

Oprócz wspomnianych barwników mogą być użyte: fosfiny, reoniny, rodaminy, błękit nilowy i t. p.

Nie znajdujemy w broszurze badeńskiej przepisów na wywaby do druku rongalitem na barwach odpornych, wytwarzanych na włóknie, takich, jak wyżej przytoczone bordo α -naftyloaminowe oraz oranż chloroanizydynowy, brunat benzydynowy, czerń dwuanizydynowa, szkarłat o-nitrofenitydynowy.

Natomiast najświeższe zeszyty dwu czasopism zawodowych ¹⁾ zawierają owe pożądane recepty, które pomieniona firma badeńska ofiaruje tylko swym odbiorcom bezpośrednio.

Według rzeczonych przepisów, podanych przez nią do opatentowania, a opracowanych przez L. Baumanna i G. Thesmara, chemików moskiewskiej firmy „E. Zundla“, otrzymuje się biel czystości doskonałej na tle bordeaux α -naftyloaminowego sposobem następującym, który polega na użyciu ciała kontaktowego w postaci soli żelaza w środowisku alkalicznym. Sprzyja ona dokładnemu zredukowaniu, podobnie, jak się to dzieje w wywabach utleniających. Doświadczenia wykazały, że oprócz soli żelaza dają wyniki zadawalające, acz w stopniu mniejszym, sole cyny i niklu; natomiast inne metale, jak glin, chrom, mangan, wanad nie mają tu żadnego znaczenia.

¹⁾ Bulletin d. Soc. Ind. d. Mulhouse 1905, str. 374, Revue gén. d. Mat. Color. 1906, str. 15.



Ze zbiorów Biblioteki Głównej Politechniki Łódzkiej

Wywab biały składa się z 160 g krochmalu palonego, 160 g 64%-ej pasty kredowej, 80 g kaolinu suchego, 120 cm³ wody zimnej, 340 g 100%-ego formalinowego hydrosiarczynu kwaśnego ($\text{NaHSO}_2 + \text{CH}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$), 210 g stałego wodzianu potasu i po dokładnem zmieszaniu 130 g alkalicznego roztworu żelazowego, który się przygotowuje z 20 g chlorku żelazowego 20 cm³ wody zimnej, 24 g KOH, 26 cm³ wody i 40 g białej gliceryny. Po druku, parujemy tkaninę w przeciągu 3—4 minut, poczem ją dokładnie się płócze, przepuszcza przez kwas solny $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ ° Bé, pierze, mydli i suszy.

Wywaby barwne wykonywamy zapomocą barwników, które się utrwalają w środowisku alkalicznem, np. żółc flawantrenowa, szary melantrenowy i t. p. Błękit indantrenowy wydaje tylko odcienie jasne i wygląda jakby był częściowo zniszczony. Stosując natomiast fenocyaninę V, zarobioną na pastę fenolem, albo też inne pochodne galocyjaninowe, otrzymujemy żywe wywaby niebieskie. Równie dobrze się tu nadaje indygo. Do różu poleca się roztwór fenolowy cyanozyny „rozpuszczalnej w alkoholu“.

Kąpiel kwaśną należy do barwnych wywabów osłabić, albo też użyć do niej kwasu organicznego.

Inny przepis, dający dobre pono wyniki, brzmi jak następuje: 400 g rongalitu C, 100 g delikatnego mialu z żelaza metalicznego lub jego tlenku i 500 g zagęszczalnika alkalicznego, niżej podanego.

Zagęszczalnik rzeczony wraz z rongalitem C, służy do przygotowania farby drukarskiej indygowej „parowej“, która korzystnie zastępuje podobną farbę, stosowaną w sposobie glukozowym; rongalitowa jest od niej prostsza w użyciu, tańsza i może być drukowana obok innych farb, podlegających parowaniu.

Zagęszczalnik alkaliczny, zależnie od natężenia koloru niebieskiego, składa się z 60 g krochmalu palonego lub gumy „british“, 20 g krochmalu pszennego i 200 cm³ wody (dla odcienia mocnego), albo też z 240 g roztworu gumy arabskiej, 60 g dekstryny i 20 cm³ terpentyny (dla odcieni jasnych) oraz 300—400 g wodzianu sodu 45° Bé.

Farbę indygową przygotowujemy z 1 kg zagęszczalnika powyższego, 20—200 g 20%-go indyga syntetycznego i 9—110 g rongalitu.

Po wydrukowaniu, wysuszeniu i wystudzeniu w powietrzu, tkanina zostaje niezwłocznie wyparowana w przeciągu 2—3 minut i wykończona sposobem zwykłym.

igb.

Przyczynę do poznania teorii reakcji Grignarda.

Przebieg reakcji Grignarda w całej rozciągłości jej zastosowań można tłumaczyć z ogólnego punktu widzenia, przyjmując hipotezę Abegga o wpływie tak zw. wartościowości polarnych. Abegg rozwija swe poglądy w sposób następujący: Grupy alkylowe posiadają charakter dwoisty, wykazując podczas hydrolizy haloidków alkylów (R. X.) funkcję dodatnią, a podczas hydrolizy związków metaloorganicznych (Me. R₂, np. $\text{Mg}(\text{CH}_3)_2$)—odjemną. Dodatnia grupa alkylowa przez hydrolizę daje alkohol, a odjemna—węglowodór. Stosując reakcję hydrolizy do haloidomagnezoalkylowych związków Grignarda R. Mg. X, widzimy, że pod wpływem wody tworzą one węglowodór R. H i sól zasadową Mg. OH. X. Stąd wypływa charakter odjemny alkylu R i dodatni grupy Mg. X. Jeżeli porównamy funkcje poszczególnych składników haloidków alkylów i związków haloidomagnezoalkylowych, to łatwo można zauważyć, że wprowadzenie atomu metalu do haloidku alkylu pociąga za sobą zmianę charakteru alkylu: zamiast pierwotnej funkcji dodatniej przybiera on funkcję odjemną.



która jednak, jak to wypływa z zestawienia danych innych reakcji, mniej jest mu właściwa. W związku halodomagnezoalkylowym ujawnia się więc jednocześnie: 1) tendencja alkylu do porzucenia swej przymusowej roli odjemnej przez wytworzenie związku o mniej wyraźnie zaznaczonej polarności (o mniejszym stopniu jonizacji) i 2) tendencja grupy $\text{Mg} \cdot \text{X}$ do związania się z atomem lub grupą atomów, posiadającą wyraźniejszy charakter odjemny, niż alkyl. Ta podwójna tendencja związku halodomagnezoalkylowego stanowi siłę bodźczą wszystkich reakcji Grignarda, jak to można zauważyć w przypadkach następujących. Woda $\overset{+}{\text{H}} \cdot \overset{-}{\text{OH}}$ działa na $\bar{\text{R}} \cdot [\text{Mg} \cdot \overset{+}{\text{X}}]$, powodując tworzenie się $\bar{\text{R}} \cdot \overset{+}{\text{H}}$ i $[\text{Mg} \cdot \overset{+}{\text{X}}] \cdot \overset{-}{\text{OH}}$.

Alkohole można uważać za związki, zdolne do reagowania według typu $\bar{\text{R}} \cdot \overset{-}{\text{OH}}$ i $\text{RO} \cdot \overset{+}{\text{H}}$. W reakcji Grignarda alkohole uczestniczą tylko według drugiego typu (kwasowego), jak to wpływa z następującego równania: $\text{RO} \cdot \overset{+}{\text{H}} + \bar{\text{R}} \cdot [\text{Mg} \cdot \overset{+}{\text{X}}] = \bar{\text{R}} \cdot \overset{+}{\text{H}} + \text{RO} \cdot [\text{Mg} \cdot \overset{+}{\text{X}}]$.

W aminach, podobnie jak i w alkoholach, wodór zachowuje się bardziej dodatnio, niż alkyle, gdyż te ostatnie wraz z azotem odchodzą w postaci rodnika odjemnego do reszty $[\text{Mg} \cdot \overset{+}{\text{X}}]$. Aminy rozpadają się więc na składniki polarne: pierwszorzędowe $\overset{+}{\text{H}} \cdot \text{NH}_2$, drugorzędowe $\overset{+}{\text{H}} \cdot [\text{NHR}]$ i trzeciorzędowe $\overset{+}{\text{H}} \cdot [\text{NR}_2]$.

Siarczany i haloidki alkylów reagują zawsze wyłącznie tylko według typu $\bar{\text{R}} \cdot \overset{+}{\text{X}}$ i $\bar{\text{R}} \cdot \text{SO}_4$. Dodatni ich rodnik alkylowy łączy się z rodnikiem odjemnym związku halodomagnezoalkylowego, tworząc węglowodór $\bar{\text{R}} \cdot \bar{\text{R}}$, w którym funkcje elektrododatnia i elektroodjemna równoważą się całkowicie. Powstający anion $\bar{\text{X}}$ lub SO_4 wiąże się z grupą dodatnią $[\text{Mg} \cdot \overset{+}{\text{X}}]$.

Reakcja między związkami, zawierającymi grupę karbonylową CO , a związkiem $\bar{\text{R}} \cdot [\text{Mg} \cdot \overset{+}{\text{X}}]$ sprowadza się też do zupełnego znoszenia dodatnich i odjemnych funkcji polarnych składników ciał reagujących. Wiązanie podwójne między atomem węglowym a tlenowym przechodzi w pojedyncze, jednocześnie ujawnia się jednostka powinowactwa w atomie C i jednostka powinowactwa w atomie O. Pierwsza z nich jest dodatnia, druga odjemna. To też pierwsza ulega nasyceniu przez powinowactwo rodnika odjemnego $\bar{\text{R}}$, druga wiąże grupę dodatnią $[\text{Mg} \cdot \overset{+}{\text{X}}]$. W reakcji tej układ dąży do bardziej stałego ugrupowania jednostek powinowactwa: stosunkowo znaczne powinowactwo dodatnie magnezu, które dotychczas nasycało przymusowe odjemne powinowactwo rodnika $\bar{\text{R}}$, dąży do nasycenia się przez zupełnie wyraźnie odjemne powinowactwo tlenu; jednocześnie słabe powinowactwo odjemne rodnika $\bar{\text{R}}$ nasyca też słabe dodatnie powinowactwo atomu węglowego.

Charakterystyczną wymianę bromu na jod zapomocą reakcji Grignarda tłumaczyć można też, uciekając się do powyższej hipotezy o istnieniu polarnych jednostek powinowactwa. Reakcja tej wymiany przebiega według wzoru: $\text{R} \cdot \text{Mg} \cdot \text{Br} + \text{J}_2 = \text{RJ} + \text{MgBrJ}$, a nie według wzoru: $\text{RMgBr} + \text{J}_2 = \text{RBr} + \text{MgJ}_2$, oczywiście dla tej przyczyny, że jod z powodu swego znacznie słabszego charakteru odjemnego



jest odpowiedniejszy, niż brom do zrównoważenia słabego elektrochemicznego charakteru alkylu w nieznacznie jonizującym się jodku alkylu.

Działanie związków haloïdomagnezoalkylowych na estry rzuca światło na dwoiisty charakter tych estrów. Zarówno kwasy karbonowe, jak i estry, można uważać za związki, złożone z dwu części o wręcz przeciwnym charakterze elektrycznym według typu: $[R \cdot \overset{-}{COO}] \cdot \overset{+}{R}$ lub $[R \cdot \overset{+}{CO}] \cdot [\overset{-}{OR}]$. Zdaje się, że jonizacja estrów odbywa się w wielu bardzo razach według drugiego typu, co zaś dotyczy ich udziału w reakcyi Grignarda, to przypuszczenie to jest nadzwyczaj prawdopodobne: odjemna grupa OR estru wchodzi na miejsce rodnika $\bar{R}$ w związku $\bar{R} \cdot [Mg\overset{+}{X}]$, tworząc $OR \cdot [Mg\overset{+}{X}]$; druga zaś cząsteczka $\bar{R} \cdot [Mg\overset{+}{X}]$ reaguje na resztę $R \cdot CO$ według znanego schematu, pociągając jednocześnie do reakcyi rodnik R pierwszej cząsteczki związku grignardowskiego. Skutkiem tego powstaje związek $[R_2CO] \cdot [Mg\overset{+}{X}]$.

W zupełnie podobny sposób daje się tłumaczyć przebieg reakcyi Grignarda w wielu innych przypadkach, np w zastosowaniu CO_2 , COS i SO_2 ; wymienionych powyżej przykładów wystarcza jednak najzupełniej, aby wykazać, że przebieg reakcyi związków organicznych, podobnie jak nieorganicznych, możemy sprowadzić na grunt reakcyi między częściami składowymi, obdarzonymi przeciwnymi funkcjami elektrycznymi. Te części składowe możnaby też nazwać jonami, podobnie jak uczyniono to już w chemii nieorganicznej; wówczas wszystkie reakcje wzajemnej wymiany, jako to hydrolizę, alkoholizę, aminolizę i t. p. można traktować też z punktu widzenia teoryi jonów. Przedewszystkiem rzuca się tu w oczy następująca analogia: w związkach organicznych, podobnie jak i nieorganicznych, zdolność do ujawniania dwoiistej funkcji jest ściśle związana ze słabo zaznaczającym się charakterem elektrochemicznym każdej z poszczególnych części składowych. Dwoiisty charakter alkylu (dodatni i odjemny) odpowiada najzupełniej wogóle słabo zaznaczającej się funkcji elektrochemicznej tej grupy atomów, która łączy we wszystkich reakcyach do związania się z grupą, równie słabą pod względem funkcji elektrycznej, w celu utworzenia związku, mało zdolnego do jonizacyi. Wzrost zdolności reakcyjnej związku idzie w parze ze wzrastaniem potęgi funkcji elektrochemicznej części składowych związku organicznego: im większa jest różnica między elektrododatnią funkcją jednej części składowej a elektroodjemną drugiej, tem dany związek zdolniejszy jest do reakcyi.

Pomimo przytoczonych analogij, nie ulega kwestyi, że istnieje poważna różnica między jonizacją związków nieorganicznych a organicznych, wydaje się jednak, że różnica to raczej ilościowa, niż jakościowa. Jonizacja związków organicznych jest nadzwyczaj słaba; koncentracje jonów, powstających z tych związków, są tak nieznaczne, że bezpośrednio ich mierzyć nie jesteśmy w stanie. Jedynie tylko w razach wyjątkowych udało się dotychczas przekonać się doświadczalnie o rozpadzie związku organicznego na jony.

(Abegg. Ber. 38, 4112).

Fr. Zn.

Rozmaite materye zastępujące jedwab.

R. Bernard w *Moniteur Scientifique* (1905, 321) podaje następujące przejrzyste zestawienie, wyświetlające stan obecny techniki tego przedmiotu.

1. Jedwab sztuczny Chardonnet'a. Do ulepszeń Chardonnet'a zastosowanych do jego sposobu przez użycie nitrocelulozy wodnej, dość du-



zo dodali i inni wynalazcy. Douge (p. amer. 699 155) suszy nitrocelulozę wilgotną w 28—30° i otrzymuje produkt zawierający 6—10% wody. Stvoerk (pat. ang. 26 982, 1902) używa nitrocelulozy o 12—20%. Inni starali się podnieść trwałość nitrocelulozy. Schulz (pat. niem. 133 954) ogrzewa ją w tym celu z wodą pod ciśnieniem 3 atm., Selwig (pat. niem. 150 319) traktuje ją w wirówce przegrzaną parą. Douge (pat. amerykański 669 155) używa wodzianu sodu. Towarzystwo anonimowe Droogenboosch (pat. ang. 5076, 1901) osiąga ten cel przez przemycanie piroksyliny amoniakiem i suszenie gorącym powietrzem amoniakalnym.

Wiele starań skierowano do zwiększenia przedzalnoci kolodyum drogą zmniejszenia jego ciągliwości. Lehner (pat. niem. 82 555) osiąga ten cel przez dodanie stężonego kwasu siarczanego lub solnego. Chardonnet przez dodanie aldehydu, kwasu etylosiarczanego lub chlorku glinowego, Bormand roztworem żywicy kopalu w oleju rycynowym (pat. franc. 315 052), Senechal de la Grange (pat. szwajc. 22 680) roztworem kauczuku i chlorkiem cynowym. Duquesnoy (pat. niem. 135 316) rozpuszcza nitrocelulozę w acetonie, kwasie octowym i alkoholu amyłowym, Strehlenert (pat. ang. 225 40, 1896) zmniejsza hygroscopiczność włókna przez dodawanie benzaldehydu, formaldehydu lub paraldehydu.

Nowsze postępy w denitrowaniu pochodzą od Richtera (patent niem. 125 392 i 139 899), który stosuje roztwór wodzianu miedziawego w amoniaku z dodaniem miedzi metalicznej lub bez niego, lub też roztwór chlorku miedziawego z chlorkami alkaliów albo ziem alkalicznych i z miedzią metaliczną lub bez niej. Knoefler używa do tego celu formaldehydu. Najlepsze denitrujące środki są to wodorosiarczki; wodorosiarczek sodu działa na zimno, wodorosiarczek magnezu działa szybko i jest bardzo tani, wodorosiarczek amonu jest używany na gorąco. Wodorosiarczek wapnia mało jest godny polecenia, gdyż czyni nić twardą i kruchą (Knöfler, pat. franc. 247 855).

Bawełna osłabia się znacznie przez nitrowanie, szczególnie zaś przez denitrowanie. Następująca tabliczka uzmysławia to:

	Odporność na zerwanie
Bielona przędza bawełniana	825
" " " wilgotna	942
" " " po heksanitrowaniu (zapomocą	
stężonego kwasu nitrującego) sucha	884
Ta sama " " wilgotna	828
Ta sama po denitrowaniu sucha	529
Ta sama wilgotna	206

Znaczne zmniejszenie mocy włókna po zdenitrowaniu potwierdza pogląd Blondeau (Ann. Chim 68, 462), że nitrowanie ruiniuje budowę włókna. Celuloza zdenitrowana byłaby więc celulozą zmienioną cząsteczkowo.

2. Jedwab sztuczny z wiskoidu. Ksantogienian celulozy powstający przez działanie celulozy alkalicznej i dwusiarczku węgla jest rozpuszczalny w wodzie i w wodzianach alkalicznych. Sól kuchenna, alkohol lub słabe kwasy strącają go z tych roztworów. Biały osad, rozpuszczony w wodzie daje bezbarwny ciągliwy roztwór wiskozy. Pozostawiony samemu sobie lub też w obecności alkaliów na powietrzu, roztwór ten ulega stopniowej zmianie przez powstawanie produktów polimeryzacji (Stearn. pat. amer. 716 776, pat. ang. 7023, 1903; J. of Dyers and Colour 1904, 230). Pierwszy z tych produktów, $C_{12}H_{19}O_{10}CSSNa$ rozpuszczalny jest w wodzie i alkaliach gryzących, i strąca się zapomocą soli kuchennej w kształcie masy żelatynowej; trzeci produkt polimeryzacji $C_{24}H_{39}O_{20}CSSNa$ nie rozpuszcza się w wodzie i rozcieńczonych kwasach, lecz jest rozpuszczalny w alkaliach gryzących. Kwasy (pat. franc. 322 474) lub sole amonowe (Stearn pat. niem. 108 511, pat ang. 1020 i 1021, 1898) rozkładają



roztwór wiskozy na wiskoid, rodzaj hydrowanej celulozy. Powyższe reakcje stanowią podstawę fabrykacji jedwabiu wiskozowego.

Celuloza alkaliczna produkowana jest w następujący sposób: podług Crossa (pat. ang. 4713, 1896, pat. niem. 92 590) galgany lub papier ulegają zmiażdżeniu zapomocą kwasów rozcieńczonych albo zapomocą impregnowania i suszenia do 60—80°, lub też przez ogrzewanie w autoklawie w 130—140°; otrzymana masa odwodniona do 50% wody, bywa traktowana w młynie niezbędną do powstawania celulozy alkalicznej ilością wodzianu sodu ($C_6H_{10}O_5NaOH$).

Stearn (J. of Dyers and Colour 1903, zesz. 30) działa na celulozę wodzianem sodu 17,7% w ciągu 24 godzin, wiruje tę masę i zostawia na 48 godzin w zamkniętym naczyniu. Cross, Bewan i Beadle (pat. niem. 70 999 i ang. 8700, 1892) impregnują bawełnę wodzianem sodu o 15% i 12% Na_2O i wyżymają ją póki nie zostanie 40—50% wodzianu.

Cross, Bewan i Beadle otrzymują ksantogenian (pat. niem. 70 999) przez traktowanie celulozy alkalicznej w zamkniętym naczyniu 30—40% siarczku węgla, Stearn otrzymuje go przez mieszanie w ciągu 5 godzin w autoklawie celulozy alkalicznej, otrzymanej ze 100 t celulozy i 15 t dwusiarczku węgla i rozpuszczenie produktu w 54 t wodzianu sodu i 300 t wody. Cross, Bewan i Beadle czyszczą ksantogenian zapomocą kwasu siarkawego i organicznych (kwas mrówkowy, kwas octowy, kwas mleczny lub salicylowy). Ksantogenian strącony zostaje wymyty zapomocą alkoholu i chlorku potasu i rozpuszczony w wodzie. Cross (pat. amer. 763 266) strąca wiskozę zapomocą roztworu kwaśnego węglanu sodu i przemywa osad zapomocą tegoż węglanu i siarczynu sodu.

Bonasata i Olivier (pat. amer. 646 044) odbarwiają wiskozę zapomocą mieszaniny siarczynu sodu i tlenku cynku.

Podług Stearna polimeryzacja wiskozy dokonywa się przez proste stanie na powietrzu, w 16° dochodzi ona do końca po 6—7 dniach. Towarzystwu francuskiemu wiskozy udało się znaczne skrócenie tego czasu (pat. franc. 334 636 i patent dodatkowy). W 45—50° następuje koagulacja wiskozy już po kilku godzinach. Zostaje ona sproszkowana, przemyta zapomocą soli kuchennej i rozpuszczona w wodzianie sodu. Połączone fabryki jedwabiu sztucznego otrzymują roztwór wiskozy nie koagulujący się ani pod wpływem ciepła, ani też zimna przez utrzymanie w temperaturze 60—80° mieszaniny 100 t wiskozy z 1800 t wodzianu sodu z ciężarem właściwym 1,22 w ciągu kilku godzin. Roztwór ciemno zabarwiony i pachnący klejem daje bezbarwne przezroczyste nici (pat. franc. 323 743). Waite i Cellulose Products Company (pat. amerykański 689 336 i 689 743) dodają do roztworu wiskozy oleju terpentynowego i krzemianów alkalicznych.

Do koagulowania nici wiskozy Stearn używa (pat. niem. 108 511) 17,20%-owego roztworu chlorku amonu. Produkty uboczne reakcji usuwane są przez działanie na nie ciepłym chlorkiem amonu, następnie sodą, podchlorynem sodu, kwasem solnym i wodą. Stearn i Woodley (pat. amer. 725 016), Société Française de viscose (pat. franc. 343 515) i Henckel von Donnersmarck (pat. niem. 151 743 i 153 817) usuwają siarczek glinu i wodorosiarczek, działające na nitkę ujemnie przez nadanie jej kleistości, przez działanie naprzód solami cynku, żelaza lub manganu, a następnie kąpanie w słabo kwaśnej kąpieli. Lehnert (pat. franc. 323 474) osadza wiskozę rozcieńczonym kwasem siarczanym i usuwa osadzoną na włóknie siarkę zapomocą siarczku sodu, siarczynu lub dwusiarczynu sodu.

3) Jedwab sztuczny z octanów celulozy. Celuloza przez działanie na nią kwasu siarczanego daje siarczan o wzorze $C_6H_5O_3(SO_4H)_2$ (Stern Ber. 28, 412), ulegający rozkładowi pod działaniem wody na $C_{12}H_{22}O_{11}$. Ogrzana w autoklawie z bezwodnikiem kwasu octowego celuloza lub ściślej mówiąc hydroceluloza przechodzi w roztwór żółty, dający białe kłaczki octanu celulozy po dodaniu wody,



Otrzymywanie hydrocelulozy. Girard otrzymuje hydrocelulozę (Ber. Ber. 9, 65) przez impregnację bawełny kwasem siarczanym o 49° Bé. i mycie wodą po przejęciu 24 godzin. Produkt jest kruchy i w 50° zabarwia się na żółto wskutek pochłaniania tlenu z powietrza. Rozpuszcza się w 1%-owym wodzianie sodu. Sthamer (pat. niem. 123121 i 123122) traktuje celulozę surową kwasem octowym, zawierającym chlor wolny lub mieszaniną kwasu solnego i chloranu w 60—70°. Otrzymana w ten sposób hydroceluloza jest białym proszkiem, bardzo odpornym na działanie kwasów i alkaliów.

Otrzymywanie octanu celulozy. Lederer otrzymuje octan celulozy przez ogrzewanie w 60—70° mieszaniny hydrocelulozy, bezwodnika kwasu octowego i kwasu siarczanego. Otrzymany octan celulozy jest rozpuszczalny w eterze i chloroformie (pat. niem. 118538). Podług patentu nowszego (pat. franc. 319848) celuloza przetwarzana jest zapomocą kwasu octowego, zawierającego cokolwiek kwasu siarczanego w 50°. Otrzymany w ten sposób octan celulozy ulega octowaniu bezwodnikiem kwasu octowego. Sthamer działa na hydrocelulozę mieszaniną kw. octowego z chlorkiem acetylu i kwasem siarczanym. Fabryki barwników w Elberfeldzie ogrzewają celulozę w 45° z bezwodnikiem kwasu octowego, kwasem octowym i kwasem siarczanym (pat. franc. 317707). Ten octan celulozy jest rozpuszczalny w alkoholu i pirydynie. Podług Milesa i Piercea (pat. amer. 733729) celuloza ogrzewana jest do 70° z bezwodnikiem kwasu octowego, kwasem octowym i kwasem siarczanym, gdy Landsberg (pat. franc. 316500) zastępuje w tej mieszaninie kwas siarczany przez kwas fosforowy. Little Walker i Mork (pat. amer. 709922) otrzymują octan celulozy w 80° z celulozy, kwasu octowego, bezwodnika kwasu octowego i mieszaniny kwasu naftolowo-siarczanego z jego solami sodowymi. Wotl (pat. niem. 139669) acetyluje celulozę zapomocą mieszaniny chlorku acetylowego, rozpuszczonego w nitrobenzolu i w chlorkach cynku i magnezu w obecności pirydyny i chinoliny. Balston i Briggs (pat. angielski 10243/1903) mieszają kwas octowy, bezwodnik kwasu octowego i tlenochlorek fosforu z watą i ogrzewają w ciągu 7—8 godzin w 55°. Produkt otrzymany jest rozpuszczalny w eterze i chloroformie. Metoda ogólna otrzymywania tłuszczowych estrów celulozy pochodzi od Crossa i Bevana (v. Donnermarck) (pat. niem. 118538); podług niej ogrzewać należy celulozę z solą tłuszczową cynku lub magnezu i z chlorkiem odpowiedniego kwasu tłuszczowego w obecności nitrobenzolu. Otrzymane pochodne rozpuszczają się nie tylko w znanych rozpuszczalnikach octanu celulozy, lecz i w estrach kwasu octowego, i acetonie i to tem łatwiej, im wyższa jest ich waga cząsteczkowa. Boesch (pat. amer. 708456) otrzymuje te same rezultaty przez działanie organicznego chlorku kwasowego na ksantogenu celulozy i rozkład otrzymanego połączenia $C_6H_{10}O_5CS_2COR$ w sposób zwykły.

Jedwab octowy posiada tę przewagę nad jedwabiem kolodyowym, że jest niezapalny; nie wymaga on rozumie się denitrowania. Produkt otrzymany stanowi ilość podwójną w stosunku do użytej celulozy, gdy jedwab kolodyonowy z trudnością dochodzi do ilości, odpowiadającej celulozie. Jedwab octowy posiada jednak mniejszą giętkość i elastyczność. Brakowi temu Little Mark i Walker starają się zaradzić (patent amer. 712200) przez dodawanie oleju lub fenolu. Jest on również mniej odporny na działanie kwasów i alkaliów, niż jedwab kolodyonowy. Z tego powodu zaproponowano pokrywanie jego cienką warstwą nitrocelulozy. Celuloza octowa jest obojętna na barwniki i daje się barwić tylko przez dodawanie barwników do roztworu, który ma uleść przadzeniu (Althause, pat. amer. 692775). Wagner (pat. niem. 152432) osiąga różnobarwność przez tkanie celulozy octowej z innymi materiałami włóknistymi i przez farbowanie.

4) Włókna jedwabiu sztucznego z roztworów celulozy w chlorku cynku. Roztwór może być otrzymany przez ogrzewanie



mieszaniny celulozy z roztworem chlorku cynku do temperatury wyższej. Przez przędzenie otrzymujemy nici, posiadające małą odporność i znajdujące zastosowanie tylko do siatek żarowych. Rzeczywiście chlorek cynku spowodowuje w temperaturze wyższej depolimeryzację celulozy, której przeciwdziałać starają się Wynne i Powell (pat. ang. 16 805/1884) przez dodanie chlorku glinu do chlorku cynku. Bronnerowi (pat. niem. 118837) udało się drogą zastąpienia celulozy przez celulozę merceryzowaną osiągnąć znacznie większą łatwość rozpuszczania celulozy w chlorku cynku z zastosowaniem ochładzania.

5) Jedwab sztuczny z roztworów celulozy w mieszaninie kwasu siarczanego i fosforowego. Sposób Langhauusa (pat. niem. 82 857) polega na rozpuszczaniu celulozy w mieszaninie stężonego kwasu siarczanego i fosforowego i na traktowaniu otrzymanego w ten sposób płynu czy to zapomocą estrów glicerynowych lub etylowych kwasu siarczanego, fosforowego lub azotowego, czy też zapomocą alkoholu. Ten jedwab sztuczny jest niskiego gatunku, gdyż roztwór się rozkłada (Stern, Berl. Ber. 28, 462).

6) Jedwab sztuczny z roztworów hydrocelulozy w wodzianie sodu. Złączone fabryki jedwabiu sztucznego przędą roztwór celulozy kwasowej w wodzianie sodu i koagulują nić zapomocą płynu kwaśnego. 10 części bawełny zmieszane są ze 100 częściami kwasu siarczanego o cięż. wł. 1,55 i wlane do wody. Osadzona celuloza kwasowa zostaje wymyta i rozpuszczona w 100 cz. wodzianu sodu o cięż. wł. 1,12.

7) Jedwab sztuczny paryski. Tę nazwę nosi włókno, otrzymane zapomocą roztworu celulozy w płynie miedziawo-amonowym. Metoda ta zastosowana została poraz pierwszy przez Westona (1884) do otrzymywania włókien do lampek żarowych, lecz od tego czasu uległa wielu ulepszeniom. Roztwór miedzi przygotowuje się w sposób następujący. W 4—6" działamy amoniakiem na wiórki miedziane w obecności kwasu mlecznego. Po 10-u dniach roztwór jest zgęszczony w dostatecznej mierze. Fremery i Urtan (Pouly), opierając się na pracach Mercera, rozpuszczają na zimno (pat. niem. 98 642, pat. franc. 286 692 i patenty dodatkowe). Znaczne przyspieszenie procesu rozpuszczania osiągnięte zostało przez Bonnerta przez zastosowanie celulozy merceryzowanej. Tą drogą otrzymał on roztwory 8% i wyższe. 100 kg celulozy ogrzewane są z 1000 l roztworu, 30 kg sody i 50 kg wodzianu sodu w autoklawie pod ciśnieniem $2\frac{1}{2}$ atm. w ciągu $3\frac{1}{2}$ godziny. Po dokonaniu tej operacji produkt jest myty, bielony i merceryzowany. 78 kg hydrocelulozy, otrzymanej w ten sposób, zmieszane ze 100 l miedzi amonowej daje roztwór czysty (pat. niem. 119 230, 121 430, 125 310).

Przędzenie roztworu. Pod ciśnieniem 2—4 atmosfer roztwór przechodzi przez rurki włoskowate o przekroju 0,20 mm i napółpłynna nić ulega koagulacji w kąpeli z dymiącego kwasu siarczanego. Thiele (pat. niem. 154 507) wypuszcza bardzo gęsty roztwór celulozy przez rurczki włoskowate o średnicy 0,5 mm do płynów, koagulujących powolnie (benzyna, dwusiarczek węgla, ligroina i t. p.) i zestala nie w innej kąpeli.

8. Jedwabie sztuczne bez użycia celulozy. Bernstein (pat. amer. 712 756) przedzie mieszaninę żelatyny i wodnego wyciągu jedwabiu naturalnego i koaguluje je zapomocą aldehydu mrówkowego. Jaunin (pat. franc. 342 112) za punkt wyjścia przyjmuje również żelatynę. Millar otrzymuje jedwab z gorącej żelatyny chromowej (pat. niem. 88 225).

9. Nici sztuczne z materij plastycznych. Codoret używa galganów (pat. franc. 256 854) i zmienia je zapomocą wodzianu sodu w dającą się prząść masę.



Poważną wadę jedwabiu sztucznego gatunków wszelkich, stanowi jego nieznaczna trwałość w stanie wilgotnym. Bardy (p. franc. 31464) i Thiele (pat. niem. 134 312) starali się go wzmocnić, pierwszy zapomocą kwasu siarczanego, drugi—chlorku wapnia, alkoholu i przegrzanej pary, lecz zdaje się bez powodzenia.

(Zeit. f. ang. Chem. 38, 6, 1906).

B. M.

Dział patentowy.

PATENTY ZAGRANICZNE.

Sposób otrzymywania pochodnych acetylenowych.

Znany sposób otrzymywania chlorków acetylenowych drogą wprowadzania acetyleny do pięciochlorku antymonu i następnej destylacji może być ulepszony przez użycie trójlorku antymonu. W ten sposób usuwamy wybuchy. Czterochlorek acetyleny



tyleny otrzymujemy przez przepuszczanie acetynu przez trójlchlorek antymonu



i pięciochlorek antymonu w 40—50° C. i następną destylację tego produktu. Związek o składzie ($\text{SbCl}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_2$) wchodzi w reakcję z pięciochlorkiem antymonu i tworzy czterochlorek acetyleny i trójlchlorek antymonu, mogący być znów użytym po chlorowaniu. Po kilkakrotnem użyciu trójlorku antymonowego, powinien on być poddany destylacji w celu usunięcia węgla. Czterochlorek acetyleny dlatego może być otrzymany przez jedną operację, że chlorki antymonowe ogrzewają się mocniej w czasie absorpcyi, co spowodowuje konieczność użycia większej ilości trójlorku w celu unie-

możliwienia eksplozyi. Dwuchlorek acetyleny $\left(\begin{array}{c} \text{CHCl} \\ | \\ \text{CHCl} \end{array} \right)$ otrzymujemy przez przepusz-

czanie acetyleny przez chlorki antymonowe do nasycenia i przez dalsze traktowanie zgodne z opisaniem powyżej. Trójlchlorek acetyleny otrzymywany jest przez przepuszczanie amoniaku przez mieszaninę czterochlorku acetyleny i alkoholu. Cały ten szereg substancyj stosowany jest w produkcji chemicznej, jako materiał surowy i jako rozpuszczalniki.

(Pat. ang. 19568, 10/IX-1904. H. K. Tompkins).

B. M.

Otrzymywanie nowych niebieskich barwników oksazynowych.

Otrzymujemy barwniki powyższe przez kondensację barwników galocyjaninowych z kwasami o-, m- i p-amidobenzoesowemi. Oba składniki ulegają działaniu wzajemnemu w odpowiednim rozpuszczalniku, w podniesionej temperaturze. Otrzymuje się produkt nowy. Np. kondensujemy na kąpeli olejnej 7 części barwnika celestynowego niebieskiego (produkty kondensacyi nitrozodwuetylaniliny i gallamidu) z 6 częściami kwasu p-amidobenzoesowego i 15—20 cz. octu lodowatego. Reakcyja ulega kontroli przez branie prób od czasu do czasu, aż do chwili, gdy stop pocznie rozpuszczać się w kwasie siarczanym, dając zabarwienie fioletowe. Po otrzymaniu tego rezultatu proces zostaje wstrzymany i produkt kondensacyi rozcieńczony wodą, przesączony i zarobiony na ciasto. Stop można rozpuszczać i w rozcieńczonym wodzianie sodowym, dodając kwasu i wydzielać zeń barwnik w formie ciasta.

(Pat. niem. 166679, 7/X-1904. Meister, Lucius, Brüning).

B. M.



Oczyszczanie wody zapomocą nadmanganianów z równoczesnem użyciem prądu elektrycznego.

Woda mająca uleść oczyszczaniu zostaje naprzód zmieszana z niewielką ilością suchego, rozpuszczającego się w wodzie lub uprzednio rozpuszczonego nadmanganianu, najlepiej nadmanganianu wapnia. Do wody zwykłej mającej być użytą do picia wystarcza dodać $\frac{1}{2}$ — 3 g nadmanganianu na 1 hl wody. Przez tę wodę zmieszaną z nadmanganianem przepuszczamy prąd elektryczny dopóki nie rozłożą się wszystkie substancje organiczne. Wystarczy do tego 2—3 minut przepuszczania prądu o 0,05 do 1 amp. na 1 cm² czynnej powierzchni elektrod. Osad ciał organicznych wraz z tlenkami powstałymi z nadmanganianów usuwany zostaje przez filtrowanie.

(Pat. niem. 166 625, 10/II-1903. E. Pellas i Legrand).

B. M.

Sposób otrzymywania chlorku potasu z surowych soli potasowych.

Sposób ten dąży do skrócenia czasu produkcji i zmniejszenia rozmiarów instalacji krystalizacyjnych, lub conajmniej ich ilości. Polega on na tem, że stosowane jest intensywne i szybkie ochładzanie poniżej 0° i usilne mieszanie w celu otrzymania wysoko procentowego chlorku potasu, zamiast powolnej krystalizacji bez mieszania. Oczyszczony roztwór soli surowej ogrzany do 90—100° ulega ochłodzeniu w naczyniu krystalizacyjnem do 15—30°. W czasie krystalizacji chlorku potasu dodajemy nową ilość ogrzanego do 90—100° roztworu surowego w celu ułatwienia krystalizacji. Roztwór otrzymany po ukończeniu krystalizacji, mający 15—30°, ogrzewamy w drugiem naczyniu krystalizacyjnem do 80°, dodajemy doń odpowiednią ilość wysokoprocentowego, krystalicznego chlorku potasu w celu wydzielienia możliwie wielkiej ilości tej soli. Otrzymany w ten sposób roztwór z tego naczynia i każdego z następnych traktujemy w ten sposób dalej podług tegoż przepisu, t. j. zapomocą dodawania świeżego roztworu 90—100° mającego, aż do osiągnięcia roztworu ostatecznego, posiadającego dostatecznie małą ilość chlorku potasu.

(Pat. niem. 166 558, 1/VII-1904. I. Maurer).

B. M.

Przerabianie olejów mineralnych.

Surowe oleje mineralne przerabiane są dotychczas przeważnie w ten sposób, że podlegają destylacji na gołym ogniu z zastosowaniem próżni lub też zapomocą prze-grzanej pary wodnej. Składniki smoliste i asfaltowe bywają tu ogrzewane również do temperatur wysokich i ulegają rozkładowi w znacznych ilościach. Produkty rozkładu przechodzą do destylatów w większych ilościach, zanieczyszczają je, spowodowują drogie czyszczenie, przynoszące straty. Te braki mogą być usunięte zapomocą wynalazku obecnego w ten sposób, że surowy materiał ulega ekstrakcy zapomocą acetonu lub jego homologonów, które nie rozpuszczają składników smolistych i asfaltowych. Po oddzieleniu tych ostatnich, rozpuszczalnik zostaje oddestylowany. Sposób ten nadaje się do przerabiania takich olejów mineralnych, które zawierają w sobie bardzo mało łatwo lotnych składników, np. benzyny, nafty i t. p., zarówno jak ciężkich olejów, pozostających po oddestylowaniu tych lekkich części składowych z surowych olejów skalnych. Szczególniej ten sposób nadaje się do takich olejów, które zawierają bardzo mało parafiny lub nie zawierają jej wcale.

(Pat. niem. 166 452, 24/IX-1904. Dr. Landsberg).

B. M.

Sposób otrzymywania bronzowych barwników monoazowych zdalnych szczególnie do przygotowania lak.

Sposób otrzymywania bronzowych monoazobarwników zdalnych szczególnie do przygotowywania lak, polega na tem, że ulegają kombinacji związki dwuazowe 3,4-dwuchloraniliny-5- lub -6-sulfokwasu z β -naftolem.

Dwa nieznanne dotychczas kwasy dwuchloroanilinosulfonowe, otrzymywane są w ten sposób, że 3,4-dwuchloronitrobenzol ulega sulfonizacji, której produkt pod-



dawany jest następnie odtlenianiu. Związki dwuazowe tych kwasów z β -naftolem dają bardzo trudno rozpuszczalne, pomarańczowe barwniki, służące do produkcyi lak bardzo odpornych na wodę i wapno i niezwykle odpornych na działanie światła. Trudno było przewidzieć to, gdyż nie były dotąd znane barwniki azowe, powstające z kwasów dwuchloroanilinosulfonowych. Barwniki, które otrzymano z innych technicznych kwasów dwuchloroanilinosulfonowych, nie były zdadne do użycia na laki z powodu zupełnej nieodporności na działanie światła. *B. M.*

(Pat. niem. 162 635, 12/VII-1904. Bad. fabryka aniliny i sody).

Sposób otrzymywania indoksyłu i jego homologonów.

Sposób otrzymywania indoksyłu i jego homologonów polega na tem, że związki aromatyczne, zawierające grupę $R-N-CH_2-CO$ (gdzie R = fenyłowi lub jego ho-

mologonom) pojedynczo lub wielokrotnie w jednej cząsteczce (z wyjątkiem pochodnych karboksylowanych w miejscu orto) są ogrzewane do temperatury wyższej z metalami alkalicznymi lub ziemiami alkalicznymi lub też ich stopami lub amalgamatami, z zastosowaniem środków rozcieńczających lub też bez nich.

Sposób ten daje dobre wyniki, np. 40—50% zużytej fenyloglicyny, gdy same alkalia gryzące dają najwyżej 8—10%. Ostatni ten sposób daje się stosować tylko dla kwasów o-karbonowych. Jako materiały surowe służyć tu mogą:

1) Fenyloglicyna i jej homologony, zarówno jak sole, estry, amidy i bezwodniki tych ciał.

2) Tak zwana fenyloglicynofenyloglicyna (Beilstein III, 2, 430) i jej homologony zarówno jak sole, estry i amidy tych związków.

3) α -fenylohydantoina (Beilstein III, 2, 402) i dwufenylohydantoina (Beilstein III, 2, 402) i homologony tych ciał.

Jako środki topiące użyte być mogą prócz wodzianów alkali i cyanki alkaliów. Szczególnie dobrze zastosować się daje łatwotopliwa równocząsteczkowa mieszanina wodzianu potasu i wodzianu sodu. Do mieszaniny tej dodawany jest sól w formie 10—20%-owego stopu ołowiowo-sodowego. Aliaż ten dodajemy do stopu potażowo-fenyloglicynowego, ogrzanego do 220—230 i ogrzewamy do chwili, w której rozpuszczona w wodzie próba nie wydziela widocznie wodoru.

(Pat. niem. 163 039, 27/VIII-01. Meister, Lucius i Brüning). *B. M.*

Nowe masa zapalowa.

Istotny materiał zapalowy stanowi mieszanina sulfo-miedziowa z politionianem baru i chloranem potasu. Politionian otrzymywany jest razem z masą rozcieńczającą, co daje możność łatwego proszkowania produktu, dającego się ugniatać na ciasto. Jako barwnik dodawana jest czerwień brylantowa. Ciasto wyrabiane jest w sposób następujący: klej pęcznieje w wodzie w ciągu dwu dni, zostaje następnie topiony na kąpieli wodnej, poczem z roztworem chloranu potasowego wymieszany starannie. Po dokonaniu tego dodawana jest zwilżona wodą sól zapalna w niewielkich ilościach a nareszcie trójsiarczek antymonu. Cała ta masa ulega starannemu wymieszaniu, zmieleniu podwójnemu po dłuższem odstaniu się w młynie specjalnym, wyrobionym przez firmę Kappler w Berlinie. Pierwsze mielenie daje ziarno grube, drugie zaś drobne. Dalej materiał przerabiany jest w sposób zwykły; podczas tej operacyi używać należy naczyń miedzianych lub emaliowanych. Gotowa masa zapalowa posiada tę zaletę, że długo nie zmienia swego składu i jest względnie mało wrażliwa na rozgrzewanie. Zapalki są następnie pokrywane lakierem spirytusowym lub wodnym. Nowa masa zapalowa przewyższa masę Schwienunga swą łatwą zapalnością, lecz jest mniej dobra od zapalek z fosforem białym. Zaletę stanowią: piękny wygląd, prosty sposób otrzymywania



i łatwość w przerabianiu ciasta. Koszty wyrobu nie przenoszą podobno 95 marek za 100 kg masy zapalnej i mogą wytrzymać konkurencyę z masą fosforową.
(Pat. niem. 157 424. Gauss).

B. M.

Przegląd literatury chemicznej.

Syntezy org. kwasów karbonowych.

Houben zastosował reakcyę Grignarda, polegającą na przepuszczaniu CO_2 przez roztwory magnezo-haloidków alkilów, do syntezy niektórych kwasów aromatycznych i hydro-aromatycznych. Działając dwutlenkiem węgla na związek magnezoorganiczny, otrzymany z magnezu i p-dwubromku benzolu Jocitsch otrzymał kw. p-bromobenzoowy, a Bodroux prócz tego jeszcze p-dwubromobenzoefenon.

Houben dodawał na 2 atomy magnezu 1 cząsteczkę p-dwubromobenzolu w roztworze eterowym. Za dodaniem niewielkiej ilości jodku metylu następowała energiczna reakcyja, którą uśmierzano ochładzając mieszaninę oziębiającą. Po ukończeniu reakcyi okazało się, że tylko połowa magnezu wzięła udział w reakcyi. Następnie przepuszczano w ciągu 12 godzin suchy CO_2 .

Z produktu reakcyi Houben wydzielił kw. p-bromobenzoowy i niewielkie ilości p-dwubromodwufenylu, p-dwubromoacetofenonu i kwasu tereftalowego. Występowanie ostatniego związku dowodzi możliwości tworzenia się połączenia dwumagnezowego z magnezu i p-dwubromobenzolu. Autor przypuszcza, że inne warunki reakcyi jak np. zastąpienie eteru innym rozpuszczalnikiem i wyższa temperatura, pozwolą otrzymać kw. tereftalowy z większą wydajnością. Z α -bromonaftalinu autor otrzymał kw. naftoesowy z wydajnością 90—98%. Należy zauważyć, że związek organomagnezowy z α -bromonaftalinu w przeciwieństwie do innych nie rozkłada się pod wpływem tlenu z powietrza.

Z chlorowodorku pinenu Houben otrzymał kwas hydropinenokarbonowy z wydajnością około 40%. Synteza odbywa się tutaj nie tylko podług reakcyi Grignarda, lecz w części też podług reakcyi Würtza. W ten sposób z 1 atomu magnezu i 2 cząsteczek zw. magnezoorganicznego powstaje chlorek magnezu i hydrodwukamfen. Węglowodór ten otrzymano w ilości od 19 do 22 g na każde 100 g chlorowodorku pinenu. Prócz tego powstają dość znaczne ilości borneolu, niekiedy do 20%, prawdopodobnie wskutek działania tlenu z powietrza na związek magnezo-organiczny.

(J. Houben. Ber. 1905, 38, 3796.)

L. S.

Utlenianie się chlorku żelazawego w pokładach soli potasowych i towarzyszące mu wydzielanie się wodoru.

Rozkopując pokłady karnalitu ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) obserwowano dość często wydzielanie się gazów palnych. Już w roku 1860 natrafiono w kopalniach Stasfureckich na gazy wybuchowe, które wzięto za mieszaninę węglowodorów lotnych. Nieco później (1879) Precht miał możność bliższego zbadania gazów wydzielających się w kopalniach soli potasowych w Stasfurcie, i przekonał się, że składają się one prawie wyłącznie z wodoru. Powstawanie tego gazu można tłumaczyć w ten sposób, że chlorek żelazawy, występujący stale w pokładach karnalitu, skutkiem działania na wodę krystalizacyjną tego minerału utlenia się na chlorek żelazowy, albo tlenek żelazowy, wypierając wolny wodór. Tłumaczenie to pozostaje w zupełnej zgodzie ze znanem zjawiskiem, polegającym na tem, że tlenek żelazowy towarzyszy zazwyczaj tylko karnalitowi, podczas gdy sąsiednie warstwy kizerytu i soli kamiennej nie zawierają tego



związku zupełnie. Fakt ten upoważnia jednocześnie do przypuszczenia, że żelazo w karnalicie jest związane chemicznie, prawdopodobnie w postaci podwójnej soli: chlorek żelazowy + chlorek potasowy. Można więc do pewnego stopnia twierdzić, że chlorek żelazawy zastępuje w karnalicie częściowo chlorek magnezowy. Powyższą kwestyą wydzielania się wodoru z pokładów karnalitu zajęto się ponownie i dość energicznie, gdy niespełna przed rokiem w Eime w Hannowerskiem wydarzył się wypadek silnego wybuchu gazów, który spowodował śmierć wielu górników. Po bliższem zbadaniu okazało się, że obok pokładów karnalitu, zawierającego tlenek żelazowy, znajdują się pokłady wtórne, które powstały skutkiem wylugowania z nich chlorku magnezowego i żelazowego jeszcze przedtem, nim rozpoczęło się utlenianie tego ostatniego. Znalezione także wodne roztwory wspomnianych dwu chlorków, które w postaci ługu pokrystalicznego płynęły w kopalniach soli potasowych. Tu jednak nasuwa się pytanie, dlaczego FeCl_2 ulega utlenieniu w karnalicie, pozostając bez zmiany w wodnym roztworze. Precht przypuszcza, że znaczna ilość chlorku magnezowego (35%), obecnego w roztworze powstrzymuje ten proces, gdy tymczasem stosunkowo znacznie mniejsza zawartość tej soli w karnalicie nie wywiera żadnego wpływu na reakcję między wodą a chlorkiem żelazowym.

Powstawanie wodoru w pokładach karnalitu można tłumaczyć też w następujący sposób. Pod wpływem pewnej ilości wodzianu magnezowego, zawartego w karnalicie, tworzy się początkowo tlenek żelazawy, który następnie utlenia się z udziałem tlenu wody krystalizacyjnej, której druga część składowa, t. j. wodór, wydziela się w stanie wolnym.

(Ztsch. ang. Ch. 1905. № 49.)

Fr. Zn.

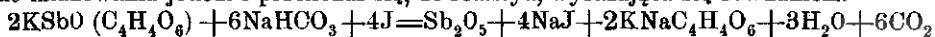
Nowa odmiana sposobu mianowania roztworu jodu.

Powszechnie stosowany sposób mianowania jodu tiosiarczanem sodu przedstawia tę niedogodność, że sam roztwór tiosiarczanu, jak to już zaznaczył Mehr, pod wpływem dwutlenku węgla zmienia swe miano i musi być przed każdorazowem użyciem, sprawdzany. W tym celu jak wiadomo, wydziela się z jodku potasu jod bądź to przez działanie dwuchromianu, bądź też dwujodanu potasu, a następnie mianuje się go tiosiarczanem sodu, którego miano ustalić pragniemy.

Jeszcze większe trudności przedstawia mianowanie jodu trójtlenkiem antymonu lub jego solami ze względu na to, że tlenek antymonawy w stanie czystym nie jest łatwy do otrzymania, a następnie, że mianowanie soli antymonawych jodem połączone jest bardzo często z wydzielaniem się trójtlenku antymonu, które ujemnie wpływa na wyniki pomiarów. Wszystkie mianowicie badania podjęte w kierunku zużytkowania reakcy zachodzącej pomiędzy Sb_2O_3 a J, dla celów analizy objętościowej dowodzą konieczności dodawania do związków antymonawych soli Seignettea, zobojętnienia mieszaniny tej węglanem kw. sodu i bezpośrednie mianowanie jodem. Ze względu jednak na to, że węglan kwaśny sodu często zawiera domieszkę sody, zauważyć się daje mniejsze lub większe zmętnienie płynu spowodowane strącaniem się tlenku antymonawego.

W celu usunięcia tej niedogodności S. Metzl dodaje do roztworu soli antymonawych kwasu winnego, płyn zobojętnia sodą, a następnie, z użyciem fenoloftaleiny jako wskaźnika, przepuszcza dwutlenek węgla aż do zaniku różowego zabarwienia. Tak przygotowany płyn daje się z łatwością mianować jodem, a niebieskie zabarwienie krochmalu nie znika tak prędko.

Wobec zgodności wyników otrzymywanych tym sposobem i sposobem tiosiarczanowym Metzl przystąpił do prób z emetykiem, jako substancją nadającą się wprost do mianowania jodem i przekonał się, że reakcja, wyrażająca się równaniem:



przebiega ilościowo i z zachowaniem tychże warunków t. j. z dodaniem niewielkiej ilości kwasu winnego, a następnie sody do wyraźnej reakcji alkalicznej, po przepuszczeniu CO_2 do zaniku różowego zabarwienia, daje bardzo dobre wyniki.

(Zeit. f. anorg. Chem. **48**, 2, 156)

L. E.

O związkach żelaza z krzemem.

Stopy żelaza z krzemem stanowiły niejednokrotnie przedmiot dociekań, przy czem rozmaici autorowie utrzymywali, jakoby związkowi żelazowokrzemowemu odpowiadał szereg następujących wzorów: Fe_3Si , Fe_3Si_2 , FeSi i FeSi_2 . Traktując stopy żelaza z krzemem zapomocą rozpuszczalników najrozmaitszych, otrzymywano resztę, którą wielokrotnie bliżej badano. Prace Hahna (1864), Gina, Osmonda (1891) wreszcie Moissana (1895) i Lebeau (1900) zdawały się dowodzić istnienia związku o składzie Fe_3Si ; pozatem Hahn, a następnie Carnot i Gontal (C. r. 126, 1898) wyosobnić zdołali połączenie FeSi . Równocześnie Lebeau, stapiając związek FeSi ze srebrem, otrzymał obok wolnego krzemu wspomniane wyżej połączenie Fe_3Si . Natomiast de Chalmot (Am. Ch. J. 18, 118) twierdził, jakoby mu się udało wyosobnić związki żelaza z krzemem o wzorach Fe_3Si_2 i FeSi_2 , a Lebeau (C. r. 133, 1901) również sądził, że otrzymał połączenie, któremu miał odpowiadać wzór FeSi_2 ; co dotyczy jednak dwu związków ostatnich, autorowie nie przytoczyli dowodów, któreby przekonywały o jednorodności chemicznej stopów otrzymanych.

Ponieważ na zasadzie prac wyżej wymienionych wiadomości dotychczasowe o związkach żelazowokrzemowych, opierały się jedynie na szeregu analiz produktów, które pozostały po uprzednim traktowaniu odczynnikami najrozmaitszemi, było więc bardzo pożądanem ustalenie, albo też odrzucenie wzorów powyższych, przez zastosowanie w tym celu metody metalograficznej, która w podobnych razach niejednokrotnie dawała świetne wyniki. Metoda ta sprowadza się w zasadzie do określenia przebiegu krzywej punktów topnienia stopów badanych, których skład procentowy zmieniał się w danym razie od 100% Fe do 100% Si; metoda powyższa pozwala na przebiegu krzywej wnosić o istnieniu związków właściwych, które występują zazwyczaj tam, gdzie krzywa ujawnia maximum lub minimum temperatury topnienia, zatem skład procentowy stopów, odpowiadających tym punktom jest jednocześnie składem tych związków, jakie powstają ze stapianych substancyj. Profesor Tammann z Getyngi, który metodę tę opracował, zastosował ją wspólnie z Guertlerem do ustalenia związków żelaza z krzemem. Krzywa punktów topnienia, poczynając od temp. 1540° t. j. 100% Fe, szybko opada w miarę wzrastania zawartości krzemu, a w temp. 1251° przechodzi przez minimum, gdy zawartość krzemu w odsetkach wagowych wynosi 18,8%, co odpowiada wzorowi Fe_3Si . Wniosek ten, wyprowadzony z krzywej, potwierdziły następnie badania mikroskopowe nad strukturą stopów, odpowiadających temu składowi: pod uderzeniem rozpryskują się one na sześciany, których krawędzie sięgają nieraz 4 mm długości; szlify wykonane z nich wytrawiają się kwasem solnym zupełnie jednostajnie, stopy wreszcie i pod mikroskopem ujawniają tylko jeden rodzaj kryształów.

W miarę dalszego wzrastania zawartości krzemu temperatura stopów znowu wzrasta, przyczem do 33,7% Si przechodzi przez maximum, osięgając temp. 1453° ; powyższa zawartość krzemu odpowiada związkowi o wzorze FeSi . Jeżeli do stopów o tej zawartości krzemu dodamy żelaza lub krzemu, wtedy rzeczywiście punkt topnienia nowopowstałych stopów opada poniżej 1443° , co się w zupełności zgadza z naturą maximum. Oprócz dwu tych związków, Fe_3Si i FeSi , autor nie zdołał wykryć obecności innych, przypuszczenia więc poprzednich badaczy co do istnienia związków Fe_3Si_2 i FeSi_2 nie są zgodne z rzeczywistością.

Co do zachowania się kryształów Fe_3Si i FeSi względem kwasów mineralnych i alkali, to zauważył autor, że krzem z łatwością rozpuszcza się w ługu gorącym potażowym, związek FeSi znacznie trudniej, natomiast połączenie Fe_3Si oraz Fe prawie



niedostrzegalnie. Zachowanie się względem kwasu solnego jest wprost odwrotne: żelazo rozpuszcza się w nim z łatwością, Fe_2Si znacznie trudniej, natomiast FeSi oraz Si zachowują się prawie zupełnie obojętnie.

Twardość kryształów w miarę wzrostania zawartości żelaza zmniejsza się. Własności innych stopów żelaza z krzemem, stopów zatem nie będących związkami, uwarunkowane są własnościami podanych związków.

(G. Tammann i W. Guertler. Zeit. f. Ann. Ch. 47, 162, 1905). Em.

Wiadomości bieżące

Wydóz nafty z Rosyi zagranicę w październiku r. 1905 wynosił 1 635 000 pud., gdy w 1904 r. 7 991 000 pudów. W ciągu 10 miesięcy roku ubiegłego wywieziono 36 730 000 rb., gdy w r. 1904 70 714 000 czyli wywóz zmniejszył się blisko o 100%.

Ministerium skarbu udzieliło przemysłowcom naftowym na Kaukazie pożyczki z terminem 10-letnim w sumie 22 mil. rb.

Ceny na „mazut“ uległy w ciągu roku ciekawym wahaniom: w styczniu 18–19,5 kop., w lutym 18,25–19,5 kop., w marcu 19,5–21 kop., w kwietniu 20,5–21 kop., w maju 21,24–24, w czerwcu 25–26,5, w lipcu 26,5–27,5, w sierpniu 29–35 kop., we wrześniu 40, 45, 42, 38, 37,5 kop., w październiku 39,5 38, 36 kop., w listopadzie 35,5, 35, 32 kop., wszystko to loco Astrachan.

Konkurencja przemysłu rosyjskiego i angielskiego w Persyi. Rosyjsko-perskie stosunki handlowe znajdują się w poważnem niebezpieczeństwie wskutek wojny wschodniej i ostatnich wypadków. Wielu kupców perskich nie chce mieć żadnych stosunków z firmami rosyjskimi. Żądają oni aby rosyjskie instytucje bankowe, operujące w Persyi, pokrywały straty, poniesione przez nich wskutek zmniejszenia się stosunków handlowych z Rosyją i przez upadłości firm rosyjskich. Te stosunki układają się na korzyść towarów angielskich, rozpowszechnianych obecnie z wielkiem powodzeniem w Persyi północnej.

Nowe pokłady rud cynowych odkryto w Kaplandzie nad Kuilsriwer w pobliżu Kapstadtu. Obecnie już na tej kopalni pracuje 150 ludzi. Otrzymany materiał posłany został do Anglii w celu badań technicznych. Otrzymano bardzo pomyślne rezultaty.

Materiały opałowe w Galicyi. Węgla brunatnego wydobyto w r. 1905 w Galicyi 673 781 q, t. j. o 21 336 q więcej, niż w roku 1904. Wartość tego materiału wynosi 665 947 kor. Głównym odbiorcą były koleje państwowe. Węgla kamiennego dobyto

9 834 381 q, wartości 431 2892 kor., t. j. o 172 9057 q, wartości 617 458 kor. więcej, niż w roku poprzednim. Główni odbiorcy również koleje państwowe. Siedlisko kopalni w Wielkiem Księstwie krakowskiem.

V-ty międzynarodowy zjazd chemii stosowanej w Rzymie ma rozpocząć się 26 kwietnia r. b. i trwać do 3 maja. Dn. 25 kwietnia ma się odbyć zebranie towarzyskie uczestników. 26-go urzędownie rozpoczną się posiedzenia. Po obiedzie tegoż dnia odbędzie się pierwsze walne zgromadzenie. 27-go rozpoczną się posiedzenia poszczególnych sekcji. Wykłady na ogólnych posiedzeniach wygłosić mają H. Moissan, sir William Ramsay i Otto N. Witt.

Przemysł chemiczny Szwecyi. Przemysł chemiczny w Szwecyi zrobił w roku ubiegłym nieznaczne postępy. Produkcya cukru z buraków posunęła się o tyle ku północy, że nowa cukrownia w Linköping rozpoczęła swą pierwszą kampanię. Gorzelnie i browary pracowały w tym samym zakresie, co w roku poprzednim. Zastosowanie spirytusu do poruszania silników i do oświetlenia jest rzeczą dalszej przyszłości. Otrzymywanie spirytusu z torfu było w Szwecyi przedmiotem gruntownych badań. Przemysł tłuszczowy (mydło, świece i margaryna) pracował z dobrym powodzeniem. Wyrób węgliku wapnia wykazał podobną stałość jak i w latach poprzednich. Nowsze zastosowanie acetylenu (zastosowanie acetylenowo-acetonowych roztworów do oświetlenia przenośnego, lutowanie za pomocą acetylenu i t. d.) daje możliwość wnioskowania o szerszem wytworzeniu tego materiału. Produkcya chloranów i zapalek nie odznaczyła się żadnemi poważnemi zmianami. Produkcya celulozy i papieru podniosła się i to zarówno jakościowo, jak i ilościowo, pomimo to, że słychać w Szwecyi wiele skarg, że zawiele jest w handlu papieru zagranicznego, szczególnie zaś papieru do pisania. Produkty uboczne gazowni otrzymywane są w większych ilościach, niż poprzednio



Po szybkim rozwoju przemysłu elektrochemicznego po 90-ym roku zeszłego stulecia zaznaczyć można obecnie w tym kierunku pewien zastój. Hutnictwo żelaza charakteryzuje się w r. 1905 dążeniem do ulepszeń metod produkcji surowca. Przemysł węglania drzewa robi też znaczne usiłowania w kierunku lepszego wyzyskania produktów ubocznych. Zdaje się, że doświadczenia, dokonane na koszt państwa, doprowadziły do bardzo korzystnych rezultatów. Obok znanych dotychczas instalacji węglających zbudowano piece typu amerykańskiego i typu Grondala. Projektowane są również nowe typy pieców, np. piece Elfströma i Posta. Wzrost cen węgla spowodował zastosowanie koksu obok węgla drzewnego w hutnictwie żelaza. Sposób brykietowania rud systemu Grondala znalazł w ciągu roku sprawozdawczego zastosowanie w nowych grupach przedsiębiorstw. Dokonywane były doświadczenia nad prażeniem wzbogaconych rud żelaznych w piecach obrotowych zapomocą gazów, wchodzących z wielkich pieców, w celu zbrzylenia ich i możliwie dokładnego wydzielenia siarki. Metody produkcji stali uległy również pewnym ulepszeniom. Przed zamknięciem statystyki urzędowej nie mamy możliwości porównywać roku bieżącego z ubiegłym. Należy jednak stwierdzić fakt, że sposób Bessemera postępuje krok za krokiem przed sposobem Martina. W Långshyttta zbudowano nowy piec Martina, inne zakłady przebudowały swe piece na większą produkcję. Huta w Bangro przeszła z kwasnego sposobu Bessemera na Thomasowski. W Nykroppa puszczono w ruch doświadczalny piec elektryczny dla produkcji stali. W Kastfors jest w ruchu piec Héroulta. Rozpoczął on produkcję (nową w Szwecji) ferrokremu i ferrochromu. Zużytkowanie torfowisk Szwecji nie zostało jeszcze ostatecznie rozwiązane. Uderza znaczne rozpowszechnienie silników Diesla i silników naftowych, zarówno jak

i ssącogazowych. Szersze zastosowanie znajdują również i turbiny parowe.

Dochody fabryk. Południowo-rosyjskie tow. wyrobu sody w Sławiańsku zakończyło rok operacyjny 1904/5 zyskiem rb. 396 561, zamiast 390 536, otrzymanym w r. poprzednim. Z tej sumy odpisano 19 628 rubli do kapitału zapasowego, 156 795 rb. do kapitału amortyzacyjnego, 35 000 rb. do kapitału ubezpieczeniowego, na tantiemy 31 757 rb., na dywidendy 120 000 rb., co stanowi 8% od kapitału zakładowego 1 500 000 rubli. W roku ubiegłym otrzymano tę samą dywidendę.

Tow. akc. B. Handtke zamknęło swój rok operacyjny 1904/5 dochodem 141 824 ruble, wobec strat roku ubiegłego, wynoszących 198 029 rb. Otrzymany dochód rozmieszczono jak następuje: 100 000 rb. na amortyzację, 2091 na kapitał zapasowy, 1040 na podatki osobiste, 8693 na rok przyszły operacyjny.

Tow. anonimowe Huta Bankowa zamknęło operacyjny rok 1904/5 dochodem rubli 503 049 rb. wobec 585 126 rb. roku poprzedniego. Pomimo to dywidenda wydana została w rozmiarze 5%, t. j. dywidendy roku poprzedniego, gdyż nie spisywano nic ani na kapitał zapasowy, ani na amortyzację i doliczono remanent z roku 1903/4 w wysokości 53 290 rb. Kapitał zakładowy pozostał bez zmiany równy 6 800 000 fr., czyli 2 553 380 rb.

Tow. akc. „Poreba“ zamknęło swój rok 1904/5 operacyjny, nie dając żadnej dywidendy akcyonariuszom, gdyż otrzymany dochód w sumie 39 431 rb. rozpisano w sposób następujący: kapitał zapasowy 1857 rb., amortyzacja placów 3548 rb., amortyzacja budynków 4742 rb., amortyzacja ruchomości 9078, amortyzacja maszyn 7988. Prócz innych drobnych pozycji amortyzacyjnych na rok przyszły spisano 525 rb. Rok ubiegły był pomyślniejszy, dał bowiem 90 382 rb. dochodu i 4% dywidendy od kap. zakł. 750 000 rb.

TREŚĆ: O jodometrycznem oznaczaniu miana KMnO_4 (dok.), p. Tadeusza Miłobędzkiego. — Rongalit, nowy produkt wywabowy, p. igb. — Przyczynek do poznania teorii reakcji Grignarda, p. Fr. Zn. — Różne materje zastępujące jedwab, p. B. M.—

Dział patentowy. — Przegląd literatury chemicznej. — Wiadomości bieżące.

Wydawca J. Leski.

Redaktor Br. Znatowicz.

Druk Rubieszewskiego i Wrotnowskiego, Włodzimierska 3.



Zbiór Biblioteki Głównej Politechniki Łódzkiej