

CHEMIK POLSKI

CZASOPISMO

POŚWIĘCONE WSZYSTKIM GAŁĘZIOM CHEMII
TEORETYCZNEJ I STOSOWANEJ

Nr 15.

13 kwietnia (31 marca) 1904 r.

Rok IV

Możliwość syntezy kwasu roksolanowego.

Przez Br. Pawlewskiego.

Zajmując się badaniem produktów kondensacji kwasu antranilowego, zauważyłem między innymi reakcjami, że kwas ten dość łatwo kondensuje się z drugim kwasem, mianowicie z kwasem ortobenzoylobenzoesowym.

Ogrzewałem w rurze zatopionej przez $1\frac{1}{2}$ godziny do temperatury $215 - 220^{\circ}$ mieszaninę z 5 g (1 mol) kwasu antranilowego, $C_7H_7NO_2$ i 8,2 g (1 mol) kwasu ortobenzoylobenzoesowego, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. Po ostudzeniu można zauważyć w rurze dość znaczne, widoczne oddzielenie wody i dość znaczne ciśnienie. Produkt reakcji przedstawia masę ciemną, bezkształtną, szklistą. Masę tę wygotowano kilkakrotnie wodą—lecz woda prawie nie rozpuszcza z produktu reakcji. Produkt reakcji rozpuszcza się trudno we wrzącym alkoholu 96° , otrzymuje się roztwór ciemny, który filtrowano i zostawiono do krystalizacji. Po I krystalizacji otrzymano ciało ziarniste, niezbyt czyste, topiące się około 180° . Drugą krystalizację tego ciała przeprowadzono z alkoholu, rozcieńczonego nieco wodą. Otrzymano ciało ziarniste, barwy srebrzysto-szarej, topiące się w $180 - 181^{\circ}$. Ciało to po roztarciu daje proszek prawie biały. Po wysuszeniu analizowano je, przyczem otrzymano rezultaty:

0,1488 g ciała dało 0,0570 g H_2O i 0,4170 g CO_2 ;

0,2152 g „ „ 8,5 cm³ N w 17° i pod ciśn. 741,7 mm.

Co w procentach wynosi:

$C = 76,42\%$, $H = 4,25\%$, $N = 4,55\%$.

Filtrat od poprzedniego, już analizowanego ciała, dość ciemny, przez dłuższe stanie wydziela jeszcze ciało białe, prawie kłaczkowate. Ciało to zebrano na filtrze, przesuszono i jeszcze raz przekrystalizowano z alkoholu. Otrzymano dość grube ziarniste kryształy bezbarwne z odblaskiem srebrzysto białym. Po roztarciu otrzymuje się z nich proszek zupełnie biały, topiący się w $185 - 187^{\circ}$.



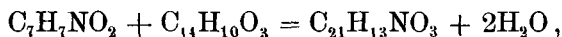
Ciało to suszono nad SO_4H_2 i analizowano; otrzymano:

0,1806 g ciała dało 0,0672 g H_2O i 0,5035 g CO_2 .

Co w procentach odpowiada:

$$\text{C} = 76,03\%, \text{H} = 4,13\%.$$

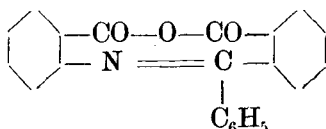
Powyższe rezultaty analiz okazują, że kondensacja kwasu antranilowego z benzoylobenzoowym odbywa się w podanych warunkach w myśl równania:



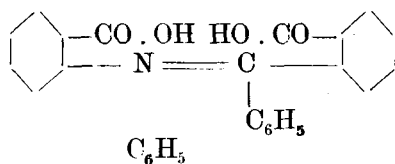
gdyż ciało powyższego składu wymaga:

C_{21}	.	.	.	.	252	.	.	.	.	77,07%
H_{13}	.	.	.	.	13	.	.	.	.	3,98 „
N	.	.	.	.	14	.	.	.	.	4,28 „
O_3	.	.	.	.	48	.	.	.	.	14,67 „
										327 100,00%

Na podstawie analiz i równania kondensacji wypada, że otrzymane ciało będzie odpowiadać budowie:



I będzie ono bezwodnikiem hypotetycznego, nieznanego kwasu wzoru:



lub wprost: $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$.

Hypotetyczny ten kwas proponuję nazwać kwasem roksolanowym, a otrzymane przez powyższą syntezę ciało jest bezwodnikiem tego kwasu czyli bezwodnikiem roksolanowym.

W dalszych próbach otrzymałem bezwodnik roksolanowy zupełnie bezbarwny, dający jeszcze lepsze rezultaty analityczne.

Z mocnych roztworów alkoholowych przez szybkie oziębianie wydziela się on w postaci cienkich drobnych blaszek, pomiędzy którymi są i blaszki prawie prostokątne. Ze słabszych roztworów alkoholowych zwolna krystalizowany wydziela się w kryształkach na oko ziarnistych, przedstawiających pod mikroskopem dość rozmaite utwory. Kryształki te są zadrobne, by je można było izolować i mierzyć, zawielkie i zagrube znów, by się dały z mikroskopu fotografować. Pomimo to otrzymałem kilka zdjęć fotograficznych, które do pewnego stopnia mogą dać pojęcie o zdolności krystalizacyjnej bezwodnika roksolanowego.



Kryształy tego bezwodnika blaszkowate czy grubsze ziarniste okazują w świetle spolaryzowanym wyraźną, piękną grę barw. Bezwodnik roksolanowy rozpuszcza się na gorąco w stężonym kwasie octowym i daje kryształki ziarniste. Na zimno już rozpuszcza się on dość łatwo w stężonym SO_4H_2 i daje roztwór mocno zabarwiony na kolor żółty. Podobne zabarwienie daje kwas ortobenzoylobenzoesowy, a znacznie słabsze i sam kwas benzoesowy; kwas antranilowy nie daje zabarwienia z kwasem SO_4H_2 .



Sam kwas roksolanowy dotychczas nie został opisany i mnie dotąd nie udało się go otrzymać. Zmydlenie bezwodnika wodą w rurze zatopionej w 120° nawet po 6 godzinnem ogrzewaniu daje niezmienny bezwodnik. Zmydlenie bezwodnika wodą z dodatkiem HCl w 120° w rurze zatopionej nie powiodło się: rurę rozerwało; zmydlenie alkoholowego roztworu bezwodnika za pomocą KOH niszczy ciało, otrzymuje się produkt krystaliczny o punkcie topliwości $94-97^\circ$, barwiący się z SO_4H_2 na kolor żółty, krystalizujący się w długie ząbione, nieprawidłowe słupki, pozzrastające w blaszki. Ciało to po 5 krystalizacyach z wody nie zmienia ani postaci krystalicznej, ani punktu topliwości; nie zawiera w sobie azotu, a ilości C i H odpowiadają składowi kwasu benzoesowego. Zatem otrzymane ciało jest niewątpliwie zanieczyszczonym kwasem benzoesowym i zanieczyszczenie to obniża punkt topliwości kwasu tak znacznie, wpływa na postać krystaliczną i nie daje się przez krystalizację z wody oddzielić.

Słowem wolny kwas roksolanowy nie został jeszcze otrzymany; lecz niewątpliwie uda go się otrzymać.

Siarczan glinu.

Przez **Ludwika Dobrzyńskiego.**

Właśności. Siarczan glinu krystalizuje się z roztworu wodnego w postaci białych giętkich tabliczek lub igieł o połysku perłowym, układu jednoskośnego; analiza ich prowadzi do wzoru: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 16-20\text{H}_2\text{O}$. Dane, dotyczące zawartości wody krystalizacyjnej, są sprzeczne: podczas gdy w niektórych podręcznikach ¹⁾ znajduje-

¹⁾ Dammer, Handbuch d. chem. Technologie I, 634 i inne.



my dla związku normalnego wzór $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 20\text{H}_2\text{O}$ i odpowiednio do tego ciężar cząsteczki 703, inne źródła ¹⁾ podają $18\text{H}_2\text{O}$, a względny ciężar cząsteczki 666,6, jeszcze inne ²⁾ — $16\text{H}_2\text{O}$. Najwięcej danych przemawia za wzorem $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 16\text{H}_2\text{O}$, głównie z tego powodu, że znajduwane w przyrodzie kryształy siarczanu glinu zawierały tę właśnie ilość cząsteczek wody; należy więc przypuszczać, że wszelki nadmiar jest przymieszką mechaniczną. Zawartość procentowa poszczególnych składników wynosi:

dla związku $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 16\text{H}_2\text{O}$: 16,2% Al_2O_3 ; 38,1% SO_3 ; 45,7% H_2O

" " $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 18\text{H}_2\text{O}$: 15,3% Al_2O_3 ; 36,0% SO_3 ; 48,7% H_2O

" " $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 20\text{H}_2\text{O}$: 14,5% Al_2O_3 ; 34,2% SO_3 ; 51,3% H_2O .

W pewnych warunkach można otrzymać siarczan glinu z najróżniejszą zawartością wody ³⁾. Znane są związki o składzie następującym:

	% H_2O	% Al_2O_3	% SO_3
1)	29,4 (= 8 H_2O)	21,2	49,4
2)	38,0 (= 12 H_2O)	18,6	43,4
3)	45,7 (= 16 H_2O)	16,2	38,1
4)	48,7 (= 18 H_2O)	15,3	36,0
5)	50,05	15,0	34,9
6)	51,21	14,6	34,2
7)	53,58	14,0	32,6
8)	56,7	13,0	30,3

Woda rozpuszcza siarczan glinu bardzo łatwo. 100 cz. wody rozpuszcza

w 0° C. —	86,8 cz. siarczanu glinu
w 10° C. —	95,8 " " "
w 20° C. —	107,3 " " "
w 50° C. —	201,4 " " "
w 100° C. —	1132,0 " " "

Siarczan glinu, jako minerał, znajduje się w niektórych wulkanach i solfatarach w postaci t. zw. alunu pierzastego. Tworzy wtedy masy włókniste o ciężarze właściwym 1,6—1,8, twardości 1,5—2,0.

Przez ogrzewanie krystalicznego siarczanu glinu otrzymujemy siarczan bezwodny, białą masę porowatą o cięż. właśc. 2,67, już trudniej rozpuszczalną w wodzie. Przez dalsze ogrzewanie, do czerwoności, następuje rozkład: cały kwas siarczany się ulatnia. Podczas ogrzewania w strumieniu wodoru ulatnia się dwutlenek siarki i woda, pozostaje zaś glinika.

Wobec rozpowszechnionego mniemania, jakoby zasady strącały z roztworów siarczanu glinu wodzian glinu, godnemi wzmianki będą badania Schmatolli ⁴⁾, który stwierdził powstawanie całego szeregu siarczanów zasadowych, zależnie od odczynnika i sposobu działania. Otrzymał on osady, odpowiadające wzorom następującym: przez działanie węglanem wapnia na siarczan glinu na zimno powstaje $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SO}_3)$

" " alkaliami gryzącymi " " " " $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SO}_3)^{1/6}$
 " " amoniakalnym roztworem soli amon. " " " " $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SO}_3)^{1/12}$
 " " alkaliami gryzącymi na siarczan glinu na gorąco $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SO}_3)^{1/24}$
 " " mocno amoniakalnym roztworem soli amonowej na bar-
 dzo rozcieńczony roztwór siarczanu glinu $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SO}_3)^{1/48}$

Tenże autor opisuje odmianę siarczanu glinu z $6\text{H}_2\text{O}$, trudno rozpuszczalną w wodzie zimnej; otrzymał ją w postaci osadu drobnoziarnistego, przez traktowanie stężonym kwasem siarczany 18%-owego zwykłego siarczanu glinu.

¹⁾ Chemiker-Kalender, Lunge Taschenbuch i inne. ²⁾ Ann. Chim. Phys. 1884, 425. ⁴⁾ Jurisch. Die Fabrikation von schwefels. Thonerde. ³⁾ Ztschrft. für ang. Chemie 1903, 202, ⁵⁾ Jurisch, 73.



Otrzymany z roztworu przez odparowanie i ochłodzenie siarczan glinu o zawartości 14% Al_2O_3 , 32,9% SO_3 i 53,1% H_2O topi się w 105°C . W zwykłej już temperaturze traci nieco wody, a przez suszenie w 95°C . staje się lżejszy o 34%, zatrzymując 29,4% (= 8 cząsteczek) H_2O ; w tym stanie tworzy masę białą, dającą się łatwo proszkować i łatwo rozpuszczalną w wodzie. Przez odparowanie w 109°C . nasyczonego do 50,6" Be. roztworu siarczanu glinu (c. wł. 1,54) otrzymujemy po ostygnięciu masę białą, odpowiadającą produktowi technicznemu o zawartości 14% Al_2O_3 .

Ciężar właściwy roztworów chemicznie czystego siarczanu glinu w 15°C . zwiększa się prawie proporcjonalnie do zawartości procentowej $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, a więc w przybliżeniu o 0,01 co każdy 1% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ⁶⁾.

% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	Ciężar właściwy.
1	1,0170
3	1,0370
5	1,0569
7	1,0768
10	1,1071

Oznaczenie ciężarów właściwych roztworów produktu technicznego dało liczby zupełnie odmienne.

Wprowadzenie w użycie siarczanu glinu w miejsce alunu w przemyśle datuje się od połowy zeszłego stulecia. Wywołane zostało racjonalnem dążeniem do uzyskania produktu, któryby zawierał możliwie dużą ilość glinki rozpuszczalnej i wolny był zupełnie od bezużytecznej soli potasowej w tych razach, gdy wytwórca zmuszony był używać alunu jedynie tylko dla glinki. Podczas gdy alun techniczny zawiera rzadko kiedy więcej, niż 12% Al_2O_3 , zawartość Al_2O_3 w technicznym siarczanie glinu przekracza zazwyczaj 14%, a w niektórych gatunkach dochodzi do 18%; stąd też powstała dla tegoż nazwa „alunu skoncentrowanego“. Jak każda niemal, tak i ta gałąź przemysłu chemicznego przechodziła stopniowo różne fazy rozwoju, które postaram się w krótkich streścić zarysach.

Materyał surowy do fabrykacji siarczanu glinu znajdujemy w przyrodzie w wielkiej obfitości. Materyałem tym są: przedniejsze gatunki gliny, jak kaolin a następnie bauksyt i kryolit. Wymienię też eleolit i minerały grupy leucytu oraz alunit, które jednak posiadają tylko znaczenie miejscowe. Sposoby fabrykacji, zależne od materyału surowego lub specjalnych warunków miejscowych, można podzielić na dwie wielkie grupy: jedna—to wyrób z surowego materyału wodzianu glinu, a następnie przerób tego ostatniego z kw. siarczanym; druga—bezpośredni rozkład produktu mineralnego zapomocą kwasu siarczanego.

Bauksyt, Al_2O_3 , $2\text{Al}_2(\text{OH})_6$, znajduje się obficie we Francji południowej (miejscowość Baux, skąd nazwa minerału), Irlandyi, Krainie i Austrii. Jako przymieszkę obcą, zawiera żelazo w różnych ilościach; zależnie od ilości tegoż posiada barwę białą, żółtą, czerwoną, brunatną lub czarną. Bischof ¹⁾ zestawia 25 analiz bauksytów różnego pochodzenia; oto niektóre z tych analiz (w wyborze kierowałem się poglądem na użyteczność bauksytu specjalnie do wyrobu siarczanu glinu):

	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2	H_2O
Bauksyt z Montpellier	71,43	0,57	7,0	16,80
„ z Wochein . .	64,24	2,40	6,29	25,74
„ z Les Baux . .	56,82	1,60	11,25	24,42
„ z okolic Giessenu	42,60	2,90	29,20	25,00

W ostatnim lat dziesiątku przystąpiono do eksploatacji niezmiernych pokładów bauksytu w Arkanzasie. Analizy tego bauksytu wykazują ²⁾:

35—60% Al_2O_3 ; 5—6% Fe_2O_3 ; 6—10% SiO_2 ; 24—30% H_2O .

¹⁾ Bischof, Die feuerfesten Thone, Lipsk 1895, str. 294.
1892, 23; 1893, 13.

²⁾ Ziegel u. Cement.



Kryolit, minerał bardzo łupliwy, miękki, barwy szarej lub białej, bywa też bezbarwny, o cięż. właśc. 2,95 i twardości 2,5—3,0. Znajduje się w znaczniejszych pokładach tylko w Grenlandyi i Colorado, bardzo rzadko w stanie czystym. Czysty kryolit topi się już w płomieniu palnika Bunsenowskiego; na dmuchawce stapia się na białą emalię, zabarwiając płomień na pomarańczowo. Rozpuszcza się łatwo w boraksie i fosforanie sodu, w stężonym kwasie siarczanym, niezupełnie zaś w kwasie solnym. W stanie czystym odpowiada związkowi Al_2F_6 , 6NaF i zawiera.

13,07% Al,	co odpowiada	24,54% Al_2O_3
33,35% Na	„	44,79% Na_2O
53,58% F	„	56,44% FH

W kryolicie grenlandzkim znajdują się, jako zanieczyszczenia: błyszcz ołowiany, siarczek miedzi, spat żelazny, fluspat i spat wapienny.

Kaolin należy do grupy krzemianów. Znajdujemy go w skałach nieuwarstwionych oraz w sąsiadujących z niemi pokładach łupków krystalicznych formacji gnejsowej. Przeważnie jednak kaolin występuje obok krzemionki wolnej jako ostateczny produkt zwietrzenia na pokładach granitu, obfitującego w spat polny, a ubogiego w miki, także na pokładach porfirów i młodszych formacji, w których jako część składowa przoduje spat polny. Pokłady kaolinu znajdują się we wszystkich niemal krajach; wszechświatowego rozgłosu zażywa kaolin śląski (Meissen, Seilitz), czeski (Zettlitz, Münchshof). W Królestwie Polskiem też nie brak pokładów kaolinu (gub. Radomska), lecz te zawierają zbytnią ilość piasku, wobec czego nasz kaolin nie może konkurować z zagranicznym, gdy chodzi o wysoką zawartość glinki.

Pod względem chemicznym kaolin uważać należy za krzemian glinu i skład jego odpowiada wzorowi Al_2O_3 , $2\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, co znów odpowiada zawartości:

39,7% Al_2O_3 ; 46,4% SiO_2 ; 13,9% H_2O .

Bischof ¹⁾ zestawia analizy znanych gatunków kaolinu, obfitującego w glinę; z analiz tych przytoczę niektóre, wskazujące jednocześnie niską zawartość żelaza:

	Al_2O_3	SiO_2	SiO_2	MgO	CaO	Fe_2O_3	K_2O	strata
	%	%	związany jako piasek	%	%	%	%	przez
kl. I kaolin szyfrowy z Altwasser	36,3	38,94	4,90	0,19	0,19	0,46	0,42	17,78
kl. II „ szlamowany z Zettlitz	38,54	40,53	5,15	0,38	0,08	0,90	0,66	13,00
kl. III „ z Briesen (Morawia)	39,25	44,77		0,36	0,26	0,48	1,55	13,41

Opis przerobu bauksytu. Przeprażony bauksyt podlega bardzo miękkiemu zmieleniu i zmieszaniu z również miękko zmieloną sodą kalcynowaną. Stosunek ilości bauksytu do ilości sody obiera się w ten sposób, aby na 1 cz. Al_2O_3 przypadała 1—1,2 cz. Na_2O . Mieszaninę ogrzewa się do białości, unikając stopienia. Po kilkogodzinem prażeniu wyciąga się masę, miele i ługuje wodą z dodatkiem sody gryzącej. Ługowanie odbywa się możliwie szybko, glinian sodu bowiem, pozostając dłużej w styczności z nierozpuszczalnym szlamem, ulega rozkładowi, część więc glinki wskutek jej osadzania traci się bezpowrotnie. Do kadzi drewnianej, napełnionej wodą wrzącą, będącą w ciągłym ruchu pod działaniem mieszadła, wysypuje się zmielony produkt i po 5, a najpóźniej po 10 minutach spuszcza możliwie stężony (około 36° Bé.) płyn do błotniarki. Przesączanie musi również odbywać się pośpiesznie; suspendowane zaś cząstki, nie zatrzymane przez błotniarkę, osadzają się następnie w kadziach, w jakich płyn pozostawia się w tym celu na przeciąg kilku godzin po prześifitowaniu.

Płyn po wyklarowaniu spływa do wysokiego cylindra (karbonatora), w którym zostaje ogrzany parą do 90° C. Już od temperatury 50° C. zaczyna się wprowadzanie

¹⁾ Bischof. Die feuertesten Thone, str. 180.



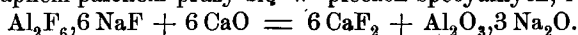
dwutlenku węgla w celu strącenia glinki, do czego w zupełności nadaje się rozcieńczony CO_2 z pieców wapiennych. W razie koncentracji roztworu 35°Bé . wodzian glinu opada w postaci ziarnistej, nadzwyczaj dogodnej do filtrowania i przemywania, zanieczyszczenia zaś takie, jak SiO_2 i Fe_2O_3 pozostają w roztworze. Strącony w sposób powyższy na gorąco wodzian glinu zostaje oddzielony od płynu na błotniarce.

Tak otrzymany wodzian glinu przerabiany jest na siarczan w sposób następujący: do kotła miedzianego wlewa się możliwie wolny od żelaza kw. siarczany 66°Bé .; po ogrzaniu go do 100°C . dodaje się łopatą wodzian glinu dopóty, dopóki się jeszcze rozpuszcza, co łatwo daje się zauważyć przez baczne obserwowanie powierzchni płynu. Roztwór siarczanu glinu spuszcza się na płaskie, wykładane ołowiem wanny, gdzie zastyga w postaci śnieżno-białej masy.

W ostatnich czasach sposób powyższy zastąpiony został w niektórych fabrykach przez system bezpośredniego rozkładania bauksytu komorowym kwasem siarczanym. Czynność tę uskutecznia się w kotłach z żelaza lanego, wykładanych ołowiem, do których wlewa się kwas siarczany i wsypuje przeprażony i zmielony bauksyt. Kotły są opatrzone mieszadłami, lub też przepuszcza się przez mieszaninę powietrze i parę, co ma zastępować mieszadła. Mieszanina zostaje w kotle przez kilka, kilkanaście lub kilkadziesiąt godzin, zależnie od gatunku bauksytu, nie wszystkie bowiem gatunki dają się rozkładać z równą łatwością: bauksyt francuski wymaga znacznie dłuższego działania kwasu, niż np. amerykański. Płyn o gęstości 35°Bé . zobojętnia się wodzianem glinu, sodą lub wapnem, a po odstaniu się i odpowiedniem zagęszczeniu spływa na wanny, gdzie zastyga, jako masa biała.

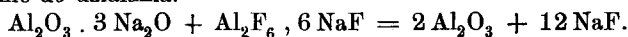
Dążenie, skierowane do przyspieszenia rozkładu przez działanie kwasem na bauksyt pod ciśnieniem, dotychczas nie zostało uwieńczone pomyślnym skutkiem ze względu na trudności w zbudowaniu odpowiedniego przyrządu. Niektóre fabryki amerykańskie, pracujące systemem alkalicznym, wprowadziły rozkład bauksytu w kotłach pod ciśnieniem według patentu Bayera (pat. niem. 43 977 i 65 604). Opis tej procedury znajdujemy w sprawozdaniu z wystawy paryskiej ¹⁾. Zmielony i przeprażony w celu spalenia szczątków organicznych, bauksyt ochładza się prądem zimnego powietrza w długich cylindrach obrotowych, miele powtórnie i rozkłada ługiem sodowym w kotłach z mieszadłami mechanicznymi pod ciśnieniem 5 atmosfer. Operacja trwa 2—3 godzin, temperatura ma dochodzić według patentu do 172° . Roztwór rozcieńcza się i szybko przepuszcza kilkakrotnie przez błotniarkę. W błotniarce pozostaje krzemionka i tlenek żelaza, pierwsza w postaci krzemianu glinu i sodu, wobec czego używając bogatych w krzemionkę bauksytów ponosimy poważne straty.

Opis fabrykacyi z kryolitu. Mieszaninę miałko zmielonego kryolitu z kredą lub wapnem palonem praży się w piecach specjalnych; reakcja przebiega:



Przez ługowanie oddziela się rozpuszczalny glinian sodu od nierozpuszczalnego fluorku wapnia. Ze stężonego do $35\text{—}40^\circ \text{Bé}$. roztworu strąca się glinę w postaci wodzianu zapomocą CO_2 , przemywa osad bardzo starannie wodą i przerabia $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ przez rozpuszczenie w kwasie siarczanym na $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Jednocześnie otrzymuje się roztwór sody.

Inny sposób polega na rozkładaniu roztworu glinianu sodu przez mielony kryolit, stosownie do działania:



Roztwór fluorku sodu przez dodanie wapna lasowanego przerabia się na wodzian sodu.

Po działaniu na kryolit kwasem siarczanym w celu wytworzenia kwasu fluoro-

¹⁾ Ztschrift. f. ang. Chem., 1901, 215.



wodorowego pozostaje jako produkt uboczny, po wykrystalizowaniu Na_2SO_4 , roztwór $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, wolny od związków żelaza.

Fabrykacja siarczanu glinu z kryolitu ustępuje coraz bardziej z widowni ze względów następujących: pokłady kryolitu są już bardzo wyczerpane, a wobec użyteczności tegoż i wielkiego nań zapotrzebowania do innych celów, cena jego jest względnie wysoka; otrzymany z kryolitu siarczan glinu zawiera najczęściej znaczną ilość NaSO_4 , gdyż wymycie sody z wodzianu glinu przedstawia znaczne trudności.

Opis fabrykacji z kaolinu. Słabo przeprażony i mialko zmielony kaolin zarabia się kw. siarczanym 45°Bé. ; przez mieszaninę przepuszcza się parę. Reakcja zachodzi bardzo gwałtownie. Jeśli po ukończeniu reakcji zostaje stwierdzona obecność kwasu wolnego, dodaje się odpowiednią ilość kaolinu i gotuje ponownie. Otrzymana gęstwa rozcieńcza się wodą do $32,5^\circ \text{Bé.}$, filtruje, zagęszcza zapomocą pary do $50,5^\circ \text{Bé.}$ i wylewa na wykładane ołowiem płaskie wanny.

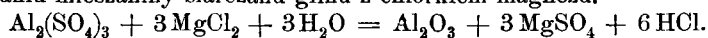
Inny sposób polega na ogrzewaniu mieszaniny kaolinu (mielonego, lecz nieprażonego) z kwasem siarczanym komorowym ($50\text{—}52^\circ \text{Bé.}$) w murowanej sklepionej misie lub w wózkach żelaznych aż do wysuszenia, ługowaniu otrzymanej suchej masy wodą wrącą w wykładanych ołowiem skrzyniach drewnianych, filtrowaniu na błotniarce, zagęszczaniu przez gotowanie i ochładzaniu stężonego do $50,5^\circ \text{Bé.}$ płynu w płaskich wannach ołowianych.

Otrzymany z kaolinu siarczan glinu często zawiera znaczną ilość żelaza, jeden z najczęstszych powodów do reklamacji ze strony konsumentów. Z wielu środków, mających na celu strącenie żelaza, na wzmiankę zasługuje najczęściej stosowany zapomocą żelazocyanku potasu. W tym celu płyn z błotniarki (a więc przed zagęszczeniem) zostaje spuszczonej do osobnych kadzi, gdzie dolewa się roztwór żelazocyanku potasu. Stracony błękit pruski osiada dosyć szybko na dnie, płyn zaś przechodzi do koncentracji. Błękit pruski zostaje rozłożony zapomocą sody lub wapna na żelazocyanek, który się w ten sposób wciąż regeneruje.

Jeden z najnowszych patentów, dotyczących fabrykacji wolnego od żelaza siarczanu glinu ¹⁾, zaleca zwilżenie surowego materiału kwasem solnym i suszenie w temperaturze, w której FeCl_3 się sublimuje. Zastosowanie praktyczne tego sposobu zdaje się bardzo wątpliwe.

Zastosowania. Siarczan glinu znajduje obszerne zastosowanie w fabrykacji papieru. Użycie siarczanu glinu do klejenia papieru ma cel dwojaki: raz, osiąga się przezeń rozkład mydła żywicznego lub tłuszczowego, t. j. tworzenie się wolnych kwasów żywicznych i tłuszczowych. Innemi słowy zastępuje on kwas siarczany, którego użycie w tym celu przedstawia trudności techniczne ²⁾. Powtórne, roztwory wodne soli glinowych rozkładają się w zetknięciu z włóknem roślinnem w ten sposób, że powstają nierozpuszczalne sole zasadowe, które osadzają się na włóknie i udzielają temuż własności odciągania różnych substancji z roztworów, np. utrwalania barwników, na czem właśnie polega działanie glinki jako zaprawy farbiarskiej. Takież zjawisko obserwujemy podczas klejenia papieru: osadzony na włóknie zasadowy siarczan glinu ułatwia przyleganie żywicy do włókna, i tym samym własnościom siarczan glinu zawdzięcza swoje zastosowanie do farbowania i drukowania materiałów bawełnianych.

Siarczan glinu używa się również do oczyszczania wody, zawierającej zanieczyszczenia organiczne, do fabrykacji alunu i wielu soli oraz preparatów glinowych. Istnieje nawet sposób fabrykacji kwasu solnego (system Rosenthala), polegający na odparowywaniu mieszaniny siarczanu glinu z chlorkiem magnezu:



Konsumenti wymagają, aby produkt nie zawierał wolnego kwasu ani żelaza.

¹⁾ Chem. Ztg. 1904, № 22.

²⁾ Lunge, Soda-Industrie, Brunświk, 1894, II, 377.



Zastanowiwszy się, dojdziemy do wniosku, że żądania te wypływają więcej z wzmagającej się konkurencji, niż z prawdziwej konieczności, jaka mogłaby być wywołana, przez warunki techniczne. Liczne doświadczenia praktyczne wykazały, że w zastosowaniu do fabrykacji papieru siarczanu glinu, zawierającego nie więcej nad 0,2% Fe, obecność żelaza nie wpływa ujemnie na jakość wyprodukowanego towaru. Jeszcze bardziej pozbawione podstawy jest wymaganie fabrykantów papieru, aby siarczan glinu nie zawierał kwasu wolnego, szczególnie wobec okoliczności, że ultramaryna w tej gałęzi przemysłu została zastąpiona przez barwniki anilinowe, nieczułe na rozcieńczony do minimum w holendrze kwas siarczany. Twierdzenie niektórych fabrykantów, jakoby części metalowe holendra miały ulegać zniszczeniu przez tak rozcieńczony kwas również należy uważać za gołosłowne; przecież jest się nieraz zmuszonym, jeśli klejenie dla jakichkolwiek powodów się nie udaje, dolewać kwasu wolnego wprost do holendra.

W drukarstwie i farbierstwie obecność wolnego kwasu siarczanego najczęściej nie ma znaczenia, gdyż go się w każdym razie zobojętnia przez dodanie sody, octanów i t. p. Szkodliwa jest bezsprzecznie obecność żelaza, jeśli jego ilość przekracza granicę, doświadczeniem określoną. V. Kéler i Lunge ¹⁾ przeprowadzili szereg doświadczeń z barwnikami alizarynowymi, używając siarczanu glinu o różnej zawartości żelaza i doszli do wniosku, że siarczan glinu, który ma być stosowany w farbowaniu czerwienią turecką, nie powinien zawierać więcej niż 0,001% Fe; nie ma jednak żadnego celu wyrób siarczanu glinu z mniejszą niż powyższa zawartością żelaza, gdyż niższa zawartość nie wywiera żadnego ujemnego wpływu na odcień zabarwienia; stopień utlenienia żelaza ma przytem wpływ ważny. W drukowaniu wyrobów bawełnianych można używać siarczanu glinu z znacznie większą ilością procentową żelaza, co daje się wytłumaczyć tem, że podczas farbowania materiał przeciąga się przez kąpiel z zaprawy, gdy podczas drukowania zostaje tylko zmoczony na powierzchni; w pierwszym przypadku na włóknie osiada znacznie większa ilość soli, a tem samem i więcej żelaza, niż w drugim.

Analiza. Badanie jakościowe ogranicza się do wykrycia obecności osadu nierozpuszczalnego, którego nieznaczne najczęściej ilości składają się z krzemionki, gliny i gipsu. Żelazo wykrywa się przez dodanie kropli kwasu azotowego i następnie roztworu rodanku amonu lub potasu (zabarwienie czerwone). Kwas wolny można stwierdzić w roztworze zagęszczonym zapomocą kongo lub tropeoliny OO, na inne bowiem barwniki, używane w praktyce analitycznej jako wskaźniki, siarczan obojętny glinu działa tak, jak kwasy; zabarwia np. oranż metylowy na czerwono, fenoloftaleina pozostaje bezbarwna i t. p.

Badanie ilościowe. Glinkę oznacza się w sposób następujący: 4 g siarczanu glinu rozpuszcza się w wodzie destylowanej. spłókuje bardzo starannie do kolbki miarowej, o objętości 200 cm³, dopełnia wodą do znaczka i w 50 cm³ tego roztworu (=1 g substancji) oznacza się glinkę przez strącenie amoniakiem na gorąco. Przed zagotowaniem należy zakwasić płyn kwasem solnym, aby spowodować utworzenie się chlorku amonu, którego obecność zapobiega rozpuszczaniu się glinki w nadmiarze amoniaku; w każdym razie należy zawsze unikać zbytniego nadmiaru amoniaku do strącania. Strącać należy z roztworu wrzącego, lecz zaraz po strąceniu płomień odstawić, przez dłuższe bowiem gotowanie osad staje się kleisty i trudno się odsąca. Filtrowanie skutecznia się bardzo szybko, zanim płyn zdąży ostygnąć, osad przemywa się wodą gorącą, praży w tyglu platynowym i waży, jako Al₂O₃(+Fe₂O₃).

Żelazo można oznaczyć zapomocą mianowania $\frac{1}{100}$ n. roztworem nadmanganianu potasu tylko w gatunkach ostatnich siarczanu glinu. W fabrykatkach zwykłych, zawierających zazwyczaj mniej, niż 0,2% Fe, żelazo oznacza się metodą kolorymetrycz-

¹⁾ Ztschrift f. ang. Chem. 1894, 674.



ną. Oto sposób wykonania: 5 cm^3 tegoż roztworu (4 g na 200 cm^3) zakwasza się kroplą kw. azotowego w opatrzonym działkami od 1 do 25 cm^3 cylindrze. Do drugiego takiego cylindra nalewamy 5 cm^3 wody destylowanej i również zakwaszamy kroplą kw. azotowego. Do każdego z tych cylindrów dolewamy następnie po 5 cm^3 10%-owego roztworu rodanku amonu i dopełniamy eterem do znaczka przy 20 cm^3 . Po skłóceniu warstwa eteru ponad roztworem siarczanu glinu przyjmuje słabo-różowe, różowe lub czerwone zabarwienie, w cylinderku zaś z wodą destylowaną pozostaje bezbarwna. Wtedy do cylinderka z wodą dodajemy z biuretki powoli roztworu soli żelaza, zawierającego $0,00001\text{ g}$ Fe w 1 cm , kłócąc płyn i bacznie obserwując, kiedy eter przyjmie zabarwienie o tym samym odcieniu, jak w drugim cylinderku. W razie zużycia np. 1 cm^3 roztworu żelaza dla otrzymania jednakowego zabarwienia, zawartość żelaza w użytym do analizy siarczanu glinu $= 0,01\%$ ($0,00001\text{ g}$ Fe w 5 cm^3 roztworu $= 0,1\text{ g}$ substancji, t. j. $0,01\text{ g}$ Fe w 100 g substancji). Roztwór żelaza przygotowuje się przez rozpuszczenie $8,606\text{ g}$ alunu żelazo-amonowego w litrze wody i rozcieńczenie 1 cm^3 takiego roztworu wodą destylowaną do 100 cm^3 . Dla uniknięcia mętnienia dodaje się po rozpuszczeniu przed dopełnieniem kolby litrowej wodą — 5 cm^3 stężonego kwasu siarczanego. Wolnego kwasu siarczanego nie można oznaczyć wprost przez mianowanie ługiem, gdyż żaden ze znanych wskaźników nie nadaje się do mianowania siarczanu glinu. Próbowano więc strącać siarczan glinu alkoholem z roztworów koncentrowanych i w przesączu po odparowaniu alkoholu oznaczać kwas wolny przez mianowanie; alkohol jednak nie strąca siarczanu glinu ilościowo i otrzymane wyniki są zawsze zawysokie. Lunge zaleca metodę, opracowaną przez Beilsteina i Grosseta, jako najodpowiedniejszą. Polega ona na strąceniu alunu amonowego przez dodanie do stężonego roztworu siarczanu glinu nasyconego roztworu siarczanu amonu. Szczątki rozpuszczonego alunu i nadmiar siarczanu amonu strącone zostają alkoholem, a po odsączeniu odparowuje się alkohol i mianuje $\frac{1}{10}$ n. ługiem i fenoloftaleiną. Oto ścisły przepis: 2 g siarczanu glinu rozpuszcza się w 5 cm^3 wody destylowanej i dodaje 5 cm^3 nasyconego na chłodno roztworu obojętnego siarczanu amonu, odstawia na 15 min., mieszając co parę minut i następnie dodaje 50 cm^3 95%-owego alkoholu. Po krótkim staniu płyn odsącza się do płaskiej miseczki porcelanowej osad przemywa 50 cm^3 95%-owego alkoholu, który dolewa się do przesączu, odparowuje prawie do suchości, a rozcieńczoną wodą pozostałość mianuje $\frac{1}{10}$ n. ługiem i fenoloftaleiną, jako wskaźnikiem. Udało mi się doświadczalnie stwierdzić, że i ta metoda pozostawia wiele do życzenia pod względem ścisłości. Spreparowałem zasadowy siarczan glinu i w kilku równoległe wykonanych sposobem powyższym analizach otrzymałem $0,10 - 0,20\%$ SO_3 , jakkolwiek próba jakościowa z tropeoliną wskazywała reakcję zasadową, a analiza całkowita wykazywała znaczny nadmiar glinki, względnie do wzoru normalnego $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Przyczynę tej anomalii analitycznej upatruję w tem, że alkohol nie strąca ilościowo użytego w nadmiarze siarczanu amonu, pewna więc ilość tegoż przechodzi do przesączu i podczas mianowania ługiem rozkłada się; amoniak zaś, jak powszechnie wiadomo, nie działa na fenoloftaleinę jako wskaźnik. Należałoby zwrócić na to spostrzeżenie tem większą uwagę, że metodą Beilsteina i Grosseta stosują niektóre laboratoria nasze prywatne nawet w razach, gdy chodzi o analizy rozjemcze, wprowadzając w błąd sfery interesowane.

Najpewniejszą metodą stwierdzenia zawartości wolnego SO_3 jest oznaczenie całkowitego i obliczenie ilości związanego: różnica między całkowitym a teoretycznie obliczonym wskaże ilość wolnego SO_3 . Całkowity kwas siarczany należy oznaczać w osobnej porcji roztworu ($50\text{ cm}^3 = 1,0\text{ g}$), zakwaszonej mocno kwasem solnym dla uniknięcia osiadania glinianu baru—zapomocą chlorku baru na gorąco.



Strącanie SO_3 w przesączu od glinki daje wyniki zaniskie, co zupełnie się zgadza z opisanymi wyżej spostrzeżeniami Schmatolli

Z innych składników w wyjątkowych tylko razach wypada oznaczać Zn, Pb lub Na. Składniki te oznacza się zwykłymi metodami analitycznymi.

Badania nad naturą chemiczną diastaz utleniających.

Diastazy utleniające zwróciły w latach ostatnich baczniejszą uwagę uczonych; cała serya prac pojawiła się w literaturze. E. Pozzi-Escot w artykule niniejszym ¹⁾ zestawia prace cenniejsze o tym przedmiocie.

Wszyscy badacze zgadzają się, że diastazy utleniające posiadają własności ogólne diastaz i że są jednocześnie szczególniejszego rodzaju ciałami proteinowymi. Dawniejsze badania G. Bertranda nabrały dopiero w czasach ostatnich znacznej wartości, bowiem zdają się dowodzić, że własności oksydacyjne nie tkwią w samej materii białkowej lecz są powodowane przez przyczyny uboczne. Bertrand ogłosił mianowicie niezwykle ciekawe poszukiwania nad funkcją, jaką mangan spełnia w utlenianiu oksydacyjnym. Uczony ten wskazał, że w warunkach zwykłych same nawet sole manganowe, choć coprawda w słabym tylko stopniu, zdolne są do przenoszenia tlenu na substancje organiczne, podobnie jak to czynią oksydazy. Zresztą mangan, jako przenośnik tlenu, znany jest bardzo dobrze w chemii i w przemyśle. Punktem jednak głównym pracy Bertranda było stwierdzenie faktu, że zdolność przenoszenia tlenu przez sole manganowe jest w stosunku odwrotnym do ich jonizacji; czyli te sole powodują najłatwiej i najszybciej utlenienie substancji organicznych, w których powinowactwo kwasu do metalu jest najsłabsze, a więc przedewszystkiem najenergiczniej muszą przenosić tlen sole kwasów organicznych o wysokim ciężarze cząsteczkowym; sole podobne łatwo ulegają hydrolizie.

Na doświadczeniach Bertranda Pozzi-Escot pragnąłby oprzeć swą hipotezę ogólną o naturze diastaz, jako utworzonych z jądra oraz ciał ubocznych. W podobnej cząsteczce idealnej jądro byłoby zupełnie nieczynne a działalność aktywna przypadałaby na ciała uboczne. Pozzi-Escot analogię widzi w solach manganowych, w których kwas organiczny o bardzo dużej cząsteczce miałby znaczenie jądra przez się nieczynnego, natomiast mangan byłby owem ciałem ubocznym, aktywnym. Według Pozzi-Escota wszystkie fakty zgadzają się z jego poglądem. Jest to jednak na razie pogląd jeszcze hypotetyczny, bowiem nie zdołano dotąd oddzielić w diastazie owych prostych substancji poszczególnych.

Podobnie do manganu zachowują się, jak to wykazał Job, sole niektórych ziem rzadkich a w szczególności ceru.

Ciekawe są zwłaszcza całkiem świeże badania Trillata ²⁾, który przekonał się że dodatek substancji białkowej do soli manganowej podnosi niezwykle działalność tej soli, jako przenośnika tlenu. Trillat zaobserwował, że albumin, żelatyna i niektóre koloidy, nie zawierające azotu, jak np. guma arabska, dekstryna i t. p., przeszkadzają tworzeniu się osadu z soli manganowej po dodaniu alkaliów i że roztwór podobny posiada w niektórych przynajmniej punktach własności oksydacyjne. Roztwór na powietrzu natychmiastowo brunatnieje, tworząc MnO_2 , który jednak nie osadza się, a to

¹⁾ Revue générale de Chimie pure et appl. t. VII, 1904, str. 129.
²⁾ Sur le rôle d'oxydases, que peuvent jouer les sels manganeux en présence d'un colloïde
Compt. rend. 1904, t. 138, str. 274.



z powodu obecności ciała białkowego. Że odcień brunatny roztworu pochodzi rzeczywiście od MnO_2 Trillat dowiódł na zasadzie reakcy z pochodną czterometylo-dwuamino-dwufenylometanu (Compt. rend. 18 maja 1903), z którą roztwór dał zabarwienie niebieskie. Roztwór powyższy w obecności powietrza silnie utlenia, jak to Trillat zaobserwował na hydrochinonie i tynkturze gwajakowej. Ogrzewanie niszczy w znacznej części własności charakterystyczne tego roztworu koloidalnego.

Kastle i Loewenhardt ogłosili jeszcze w r. 1901 (Ann. 36, 406) hipotezę, że oksydazy uważać można jako nadtlenki organiczne, które się tworzą z pewnych substancyj samoutleniających się po zetknięciu z powietrzem. Owe nadtlenki oddawałyby następnie część swego tlenu ciałom innym, mniej łatwo ulegającym utlenieniu. „Innymi słowy, piszą oni, proces, wskutek którego komórka żywa produkuje tlen czynny, jest prawdopodobnie bardzo zbliżony do mechanizmu samoutleniania ¹⁾, ujawnianego przez fosfor, aldehyd benzoesowy lub inne przenośniki tlenu, czyli więc jest pierwszą fazą samoutleniania“.

Uczni ci opierają głównie hipotezę swą na fakcie, że nadtlenki benzoylu lub sukcylnyłu dają bezpośrednio zabarwienie niebieskie z tynkturą gwajakową, podczas gdy H_2O_2 , MnO_2 lub PbO_2 , powodują słabo niebieskie zabarwienie i to jedynie w temperaturze podwyższonej. Otóż nie można, według Pozzi-Escota, wszystkich ciał, które dają reakcyę z gwajakiem, uważać za nadtlenki, gdyż podobne zabarwienie z tynkturą gwajakową wywołują także związki bardzo słabo utleniające, jak żelaziany-ek potasu, chlorek żelazowy, tlenek srebra, a nawet chinon.

Celem udowodnienia jeszcze lepszego swej hipotezy, Kastle i Loewenhardt podkreślają ten fakt, że nadtlenek benzoylu nie powoduje zabarwienia z gwajakiem w obecności hydroksylaminu lub fenylhydrAZYNY i że tak samo zachowuje się sok z ziemniaków, zawierający w swym składzie oksydazę. Japoński uczoney, Aso, dowiódł natomiast, że hydroksylamin lub fenylhydrAZYNA działają nie na sam ferment, lecz na substancję niebieską, którą odbarwiają.

Również zanikanie zabarwienia pod wpływem podsiarczyny sodu, która to reakcyA miała służyć Kastleowi i Loewenhardtowi za nowy dowód do potwierdzenia ich hipotezy, polega również na redukowaniu jedynie zabarwienia niebieskiego, wywołanego w gwajaku; wiadomo np., że tanina przeszkadza ukazywaniu się zabarwienia, co objaśnia się w ten sam sposób, bowiem jest ona łatwiej utleniana od kwasu gwajakowego.

Hipotezę tę o naturze nadtlenkowej oksydazy spotykamy także w ostatnio dokonywanych badaniach Bacha i Chodata. Ci badacze stwierdzili, że sok z *Lathraea squamaria*, zmieszany z wodą wapienną, daje osad, który po dodaniu kwasu siarczanego uwalnia jod z jodku potasu. Wyprowadzenie stąd wniosku, jakoby osad był nadtlenkiem, Pozzi-Escot uważa za przedwczesne, gdyż jod może być wydzielony z jodku, pod wpływem bardzo wielu przyczyn. Bach i Chodat zresztą zauważyli, że niektóre z soków roślinnych tracą swą własność wydzielania jodu bardzo szybko, często po kilku już minutach; fakt ten wystarczyłby do stwierdzenia, że tu inna przyczyna, niż oksydaza, wywołuje uwalnianie jodu, bowiem wiadomo, że wyciągi roślinne posiadają jeszcze po kilku dniach swe własności utleniające, co dowodziłoby, że oksydaza nie tak znów szybko ulega zniszczeniu.

Dla tem lepszego potwierdzenia Pozzi-Escot badał sok z rzodkiewki i sok z ziemniaków; z tynkturą gwajakową dały one zabarwienie, natomiast nie dały żadnej reakcyi z jodkiem potasu, t. j. nie wydzieliły zeń jodu, choć zawierały oksydazę.

Chemik japoński, Aso, szukał zupełnie pewnego dowodu, że oksydazy nie są nadtlenkami i wskazał kilka doświadczeń: jeżeli z liści rzodkiewki zrobi się odpo-

¹⁾ Por. Chemik Polski t. III, str. 708.



wiedni wyciąg, to da on zabarwienie czerwone z gwajakolem. Jeżeli natomiast zmiesza się jedną objętość podobnego wyciągu z jedną dziesiątą na objętość 2%-owego roztworu wody utlenionej, mieszaninę pozostawi na 5 minut i straci następnie wszystkie diastazy przez znaczny nadmiar alkoholu, wreszcie osad przemyci alkoholem, rozpuści w wodzie i spróbuje z tynkturą gwajakową, to nie otrzyma się żadnego zabarwienia. Gdyby hipoteza Kastlea i Loewenhardta była słuszna, nadtlénki organiczne powinny się być utworzyć natychmiastowo po zetknięciu z H_2O_2 i po strąceniu alkoholem oraz ponownem rozpuszczeniu w wodzie powinny same dać reakcję charakterystyczną z gwajakolem nawet w nieobecności H_2O_2 . Tymczasem Kastle i Loewenhardt twierdzą, że znaczenie dwutlenku wodoru w reakcyi z żywicą gwajakową polega na utlenianiu przez H_2O_2 jednej lub wielu substancyj, obecnych w wyciągu z komórki i na tworzeniu z nich nadtlénków.

Aso mniema, że oksydaza wytwarza nadtlénki, które to ciała jednakże są tylko pierwszymi produktami utlenienia, powodowanego przez oksydazę. Pogląd podobny zdaje się być w zgodzie z poglądem Bacha i Chodata, lecz jest w sprzeczności z hipotezą Kastlea i Loewenhardta.

Z badań dotychczasowych nie można jeszcze wyciągnąć żadnego wniosku o naturze cząsteczki oksydaz.

Temat to trudny i złożony; ze względu na swą niezmierną ważność roznamiętnia on chemików i fizjologów. Lecz nie prędzej zapatrywania nasze staną się całkiem pewnemi, aż odkryjemy składające diastazę ciała prostsze.

O CEMENCIE PORTLANDZKIM.

Ferd. M. Meyer w „Tonind.—Ztg“ № 4 r. b. w artykule p. t. „Die Kanadischen Portlandcement-Normen“ wygłasza dość oryginalne poglądy na cement portlandzki, które poniżej przytaczamy.

W całej literaturze cementowej spotyka się twierdzenie, że cement portlandzki różni się od innych zapraw hydraulicznych wysokim swoim ciężarem właściwym, który stosownie do stopnia wypalenia i zawartości wapna waha się od 3,18 do 3,25.

Pogląd ten podług autora jest zupełnie błędny i niczem nie uzasadniony. Naprzód, cement portlandzki nie wyróżnia się wysokim ciężarem właściwym, co jakoby czyniło go ściślejszą i odporniejszą od innych zapraw; mniejszy lub większy ciężar właściwy nie jest bynajmniej zależny od gorszego albo lepszego wypalenia cementu.

I tak: wapno palone podług różnych autorów, jak Rayer-Dumasa, Karstena, Bollaya, Filhola i innych ma ciężar właściwy od 3,08 do 3,25. Sam autor w wypalonym przez siebie wapnie z marmuru do temperatury stożka № 5 znalazł ciężar właściwy 3,182. Tetmajer twierdzi, że ciężar właściwy wapna hydraulicznego przeważnie leży niżej 2,9, ale jednocześnie strata podczas prażenia dochodzi zwykle do 15%.

Dla cementów romańskich wyprażonych Meyer znajdował ciężar właściwy od 3,13 do 3,25. Przytaczam znalezione przez niego dane analityczne i ciężar właściwy dwu cementów romańskich, pochodzących z dwu rozmaitych fabryk:

	Cem. № 1	Cem. № 2
SiO_2	28,6	25,8
Al_2O_3	14,7	8,7
CaO	50,9	59,9
MgO	2,3	3,2
Strata przez prażenie	1,9	2,3
Ciężar wł. niewyprażonej substancji	3,148	3,065
Ciężar wł. obliczony na wyprażoną substancję	3,214	3,145



To, co przytoczono wyżej, dowodzi, że cement portlandzki nie różni się od innych łączników hydraulicznych wyższym ciężarem właściwym. Pod tym względem przewyższa tylko większą część żuzli z wielkich pieców.

W laboratorium fabryki cementu portlandzkiego C. H. Böcking-Dietzscha w Mulstacie pod przewodnictwem Meyera była dokonana wielka liczba badań nad zależnością ciężaru właściwego cementu portlandzkiego od stopnia jego wypalenia. Okazało się, że prawie we wszystkich wypadkach w miarę wzrostu temperatury wypalenia, ciężar właściwy cementu wzrastał od 3,12 do 3,225, mianowicie od temperatury stożka 1 do stożka 8—12. Jednak w wyższych temperaturach, t. j. od stożka 8—12 do stożka 17 ciężar właściwy mniej lub więcej się zmniejszał w powyższej granicy. A zatem mniejszy ciężar właściwy cementu dowodzi raczej bardzo mocnego wypalenia, niż zbyt słabego. Ścisłej zresztą zależności pod tym względem doszukać się nie było można. Zawartość wapna w cemencie w wymienionych próbach była rozmaita. Jedynym środkiem do oznaczania stopnia wypalenia cementu jest dotychczas oznaczenie stopnia alkaliczności roztworu wodnego cementu podług sposobu Freseniusa z roku 1884. A więc stopnia wypalenia cementu portlandzkiego zapomocą ciężaru właściwego oznaczyć ściśle nie można, czyli, że i w tym razie ciężar właściwy nie posiada takiego znaczenia, jakie mu przypisują. Co najwyżej, przez oznaczenie ciężaru właściwego możemy wykryć domieszki do cementu portlandzkiego substancyj lepszych.

Przy sposobności autor zwraca uwagę na nietrafność oznaczania ciężaru właściwego cementu w stanie niewyprażonym¹⁾. Na podstawie wielkiej ilości doświadczeń proponuje, żeby do znalezionej liczby ciężaru właściwego dla cementu w stanie niewyprażonym—wobec straty podczas prażenia do 5% — na każdy 1% straty -- dodawać liczbę 0,035.

W dalszym ciągu autor dowodzi, że próba na gotowanie cementu nie jest decydująca, t. j. zapomocą niej nie można stwierdzić stałości lub niestałości objętościowej danego cementu. Można bowiem do cementu dodać tlenku wapnia dostatecznie sproszkowanego w ilości nawet 2 — 3%, a cement wytrzyma zupełnie próbę na gotowanie. Z drugiej strony, cement wyborowy może próby na gotowanie nie wytrzymać. Jeżeli cement próbę na gotowanie wytrzymuje, dowodzi to raczej zdolności szybkiego twarzenia cementu, albo nadmiaru gipsu niż stałości objętościowej. Własność pęcznienia cementu nie zawsze można w ten sposób udowodnić.

Co do analizy cementu portlandzkiego, to ma ona niewielkie znaczenie, nie można bowiem na zasadzie danych analitycznych wyprowadzić wniosku co do składu masy surowej, z której cement został otrzymany. Co do granicy zawartości SO_3 i MgO są zdania podzielone, i kwestya ta nie jest w zupełności dotychczas rozstrzygnięta. Przytem należałoby ujednolicić metody analizy cementu w celu uniknięcia dużej nieraz różnicy w rezultatach. Główny nacisk jednak autor artykułu niniejszego kładzie na mylny pogląd, jaki się rozpowszechnił co do znaczenia ciężaru właściwego, który, jak widzieliśmy, nie stanowi wyłącznej cechy cementu portlandzkiego, wyróżniającej go z pomiędzy innych łączników hydraulicznych, pod tym względem ich bowiem nie przewyższa. (Tonind.-Ztg. № 4, 1904 r.).

A. Chrościcki.

¹⁾ Por. Chemik Polski 1902 r., str. 556.



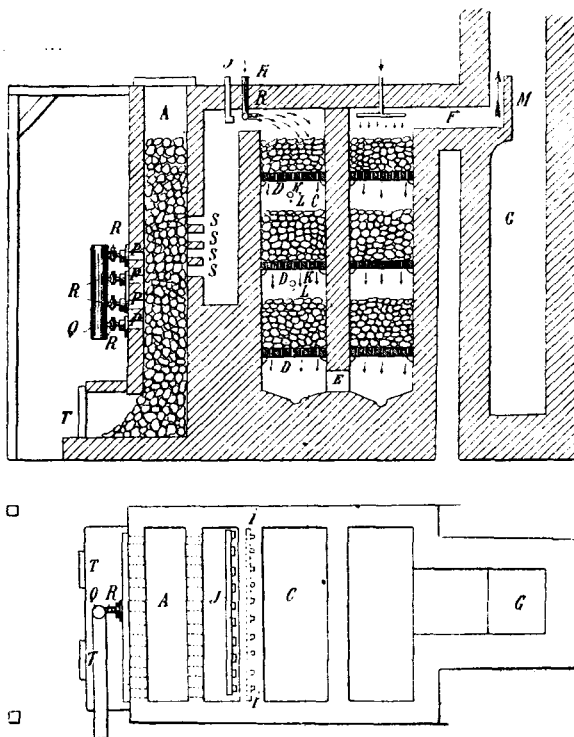
Dział patentowy.

PATENTY ROSSYJSKIE

Opracowane przez J. Bieleckiego i K. Jabłczyńskiego.

Wyrób kwasu siarczanego.

Petrie w Anglii już 30 lat temu otrzymywał kwas siarczany wprost z dwutlenku siarki i powietrza wilgotnego. Reakcja łatwiej przebiegała w obecności substancji porowatych, jak koksu, pumeksu. Sposób ten jednak nie znalazł poparcia, gdyż dawał zaledwie słaby kwas siarczany. Otóż Sebillot zmienił warunki reakcji, co pozwoliło mu wytworzyć kwas siarczany o mocy prawie kwasu komorowego. Przyczyną niepełnego łączenia się było, według Sebillota, z jednej strony niepełne zmieszanie gazów i niezachowanie stosunków ilościowych pomiędzy SO_2 , powietrzem oraz parą wodną; z drugiej znów strony koniecznym warunkiem jest odpowiednia temperatura reakcji, gdyż w temperaturze żaru początkowego kwas siarczany się rozkłada, a w zbyt niskiej temperaturze reakcja przebiega wolno i niepełnie.



Przyrząd, jakiego Sebillot używa, przedstawiony jest na rysunku: do pieca *A* wrzucamy rudę siarkową wraz z materyałem opalowym; przez *Q*, *R* i otwory *P* wdmuchujemy dostateczną do spalania ilość powietrza; przez *S* gazy przedostają się do szachty *C* przedzielonej glinianymi przegródkami *D*, na których leżą warstwy koksu lub pumeksu. Do zasilania gazów parą wodną służy przewód *H* z rurkami wylotowymi *JJ*, oraz otwory *L*; do upuszczania powietrza przeznaczone są rury *I* i *K*. Przez kanał *E*, gdzie temperatura gazów wynosić powinna zaledwie 100° , gazy przechodzą do drugiej

przyrząd powyższy ułatwia mieszanie się gazów i utrzymanie temperatury każdego z kotłów na odpowiedniej wysokości.

(Pat. ros. 8372. 5/IX-01 — 31/X-03. Tow. akc. przem. cynkowego dawn. W. Grillo w Niemczech).

Retorta do suchej destylacji drzewa i t. p. materiałów.

Sposób dotyczy budowy retorty do suchej destylacji drzewa i t. p. materiałów w prądzie gazów rozpalonych i nie zawierających tlenu, lub też zapomocą ogrzewania zewnętrznego. Oto kilka typów retort.

Przez *G* i otwory *a* (fig. 1) wdmuchuje się gazy ogrzane i nie zawierające tlenu; powodują one suchą destylację materiału w *A* i uchodzą wraz z produktami destylacji przez otwory *a* i kanał *E*. Materiał po destylacji, a więc węgiel drzewny, koks obsuwa się stopniowo do przestrzeni *B*, przez którą żadne gazy nie przepływają; wreszcie pada do *C*, dokąd przez *N* oraz otwory *c* wchodzi gazy destylacyjne, niezgęszczone w chłodnicy; oziębiają one rozpalony produkt w *c* i wychodzą przez kanały *c* i *K*.

Przestrzeń *B* musi być na wysokość dłuższa od *A*; wtedy w razie jednakowego ciśnienia gazów w kanałach *E* i *K*, gazy z *G* kierować się będą tylko ku górze do *E*.

Na fig. 2 przedstawiona jest retorta do destylacji cząstkowej; przez *G* wpuszcza się gazy o pewnej tylko oznaczonej temperaturze; dokończenie destylacji odbywa się w *A*₁.

Na fig. 3 część retorty, przeznaczona do destylacji, ogrzewana jest z zewnątrz przez gazy rozpalone krążące po kanałach w kształcie węzownicy.

(Pat. ros. 8346. 26/XI-01 — 31/X-03. M. Weissbein w Petersburgu).

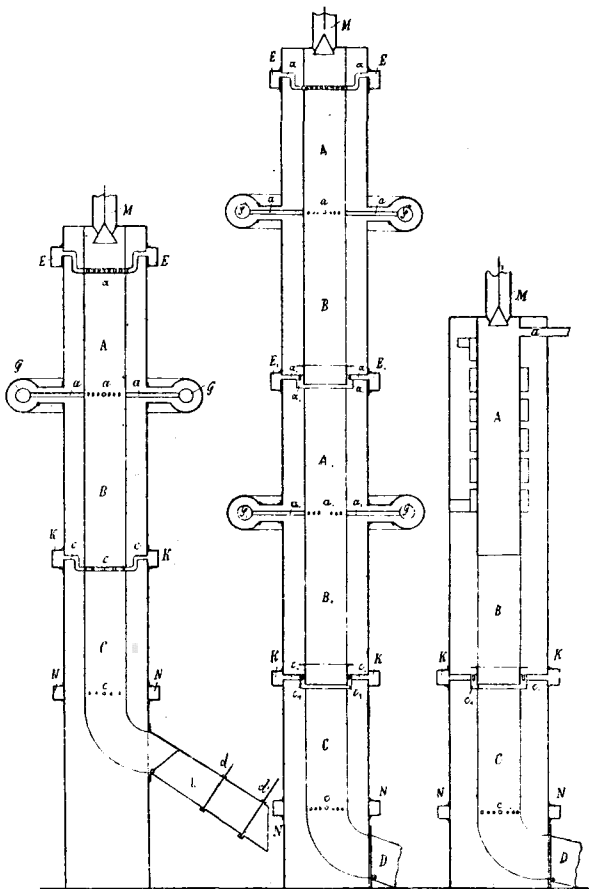


Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3.

Przegląd literatury chemicznej.

O pierwiastku europie.

W r. 1892 Lecoq de Boisbaudran, badając niektóre sole samaru, zaobserwował w widmie 3 nowe linie (466,2; 462,7 i 459,3), które przypisał pierwiastkowi Z ϵ . W innych znów widmach produktów podobnych tenże badacz zauważył dwa pasma (I 622 i 611), które znów złożył na karb nieznanego pierwiastku Z ξ . Dopiero Demarçayowi (C. r. 120 1019, 132 1484; 133 1469) udało się wydzielić z mieszanin ziem rzadkich nowy pierwiastek, który oznaczył przez ϵ i który później nazwał europem. Posiada on oba charakterystyczne widma Z ϵ i Z ξ .

Europ istnieje w ilości niezwykle małej w porównaniu z samarem i gadolinem, pomiędzy którymi jest on umieszczony w rzędzie ziem rzadkich.

Oddzielenia europu od gadolinu i samaru dokonali Urbain i Lacombe, posilkując się krystalizacją cząsteczkową ich soli podwójnych, przeważnie azotanów, z solami innych metali. W ten sposób doszli do czystych soli europu.

Siarczan europu, Eu $_2$ (SO $_4$) $_3$ · 8H $_2$ O, jest różowy; nie zmienia się w powietrzu, oddaje wodę w 375°, przechodząc w bezwodny siarczan europu, który znów w 1600° rozkłada się całkowicie na tlenek. Na tych dwu reakcyach Urbain i Lacombe oparli metodę swą oznaczenia ciężaru atomowego europu. Otrzymali wyniki zupełnie zgodne; średnio otrzymano ciężar atomowy europu 151,79, który może odbiegać od liczby prawdziwej conajwyżej o 0,06.

Dodać można, że badacze ci wychodzili z piasku monacytowego, w którym na 100 000 ma być zaledwie 2 cz. tlenku europu.

(Urbain i Lacombe. *Compt. rend.* 138, str. 627).

K. J.

Wpływ roztworów siarczanów na cement.

Po wielekroć już zajmowano się niszcącym działaniem wody morskiej na cement; mało jednak zastanawiano się dokąd nad działaniem na cement wody, zawierającej siarczany; tymczasem woda podobna rozkłada cement energiczniej jeszcze od wody morskiej. Dzieje się to wskutek tworzenia się siarczanu glinowo-wapniowego, związku mającego podług Candlota i Michaelisa własność trzykrotnego powiększania objętości podczas powstawania; związek ten tworzy się z jednej strony z znajdującego się w wodzie siarczanu, z drugiej strony z glinianów wapniowych zawartych w cemencie. Autorowie podają kilka przykładów z praktyki budowlanej, w których zaprawa cementowa albo popękała, albo rozmiękła zupełnie wskutek dłuższego działania wody zawierającej gips; jednocześnie zawartość bezwodnika siarkowego w cemencie wzrosła 8 — 10 razy. Okazało się przytem, że ubogie w glinę cementy pod działaniem roztworu gipsu zwykle rozmiękają i tracą spistość, bogate w glinę — powiększają swą objętość i tym sposobem rozpychają mury. Badania laboratoryjne stwierdziły, że cement z pucolony pod tym względem zachowuje się jeszcze gorzej od cementu portlandzkiego. I inne siarczany działają niszcząco na cement, lecz niestety, niema dotąd środka zabezpieczającego cement przed tak szkodliwym wpływem. Jedyłą radą jest przekonać się w chwili rozpoczynania budowy, czy znajdują się w danem miejscu siarczany w wodzie, czy nie, i dopiero wtedy wybrać najodpowiedniejszy materiał do budowy.

(Thonind-Ztg. 1903 № 126).

A. C.

Wzbogacanie preparatu radowo-barowego na drodze elektrolitycznej.

Guntz przez elektrolizę BaCl $_2$ z zastosowaniem katody rtęciowej z łatwością zdołał otrzymać 3%-owy amalgamat barowy. Dogodna ta metoda naprowadziła Wede-



kinda na myśl wydobywania w sposób podobny amalgamatu radowego. Elektrolizował on mianowicie roztwór chlorku barowo-radowego; katodą była rtęć, anodą platyna; temperatura kąpeli: 20° C. Utworzony amalgamat był silnie promieniotwórczy. Wedekind rozkładał go kwasem solnym, roztwór odparowywał i wyprażał w temp. 160°. Zwłaszcza z pierwszych frakcyj amalgamatowych otrzymano silnie promieniotwórcze preparaty. Wedekind sądzi, że na tej drodze uda mu się oddzielić zupełnie rad od baru i uniknąć w ten sposób długotrwałych krystalizacyj cząstkowych.

(E. Wedekind Chem. Ztg. 1904. 22. str. 269).

K. J.

Chlorowanie tlenków i zamiana ich w chlorki bezwodne.

Tlenki zamienia się na chlorki bezwodne przez jednoczesne działanie chloru i pierwiastku redukującego, jakoto węgla lub też przez traktowanie chlorkami węgla, posiadającymi jednocześnie oba wzmiankowane pierwiastki. Sposoby te są jednakże niedogodne: wymagają bardzo wysokiej temperatury i działają wolno. Matignon i Bourion stosują więc chlor wraz z związkami siarki, która redukuje tlenek. W tym celu strumień chloru przepuszcza się przez ogrzany S_2Cl_2 i następnie wprowadza już z parą substancji redukującej do rury z tlenkiem.

W ten sposób krzemionka, ogrzana zaledwie do ciemnej czerwoności, daje z łatwością $SiCl_4$. Tlenek glinu wytwarza już w 300 – 400° chlorek podwójny i Al_2Cl_6 . $SnCl_4$, płyn żółty. Również w ten sposób otrzymano chlorki toru, praeodymu, neodymu, samaru i wanadu.

(Matignon i Bourion. Compt. rend. 138, str. 631).

K. J.

Wiadomości bieżące.

Wytwórczość węgla w okręgu dąbrowskim za r. 1903 równała się 47478 120 centnarów metr. (po 100 kg), czyli 289 616 532 pud. W porównaniu z r. 1902 wytwórczość wzrosła o 5 155 254 centnarów metr., czyli o 31 447 049 pudów, t. j. o 12%. Zmniejszenie produkcji węgla zauważyć się dało jedynie w kopalniach mniejszych, gdy natomiast duże kopalnie podwyższyły produkcję o 3 do 50%.

Co do zapotrzebowania, to znaczne zmniejszenie wskazują cukrownie, bowiem gdy w 1902 r. potrzebowały one 4249893 centnarów metr., w roku zeszłym tylko 2 746 309 centn. metr. Z całej produkcji węgla wywieziono w granice Kr. Polskiego 95%: za Białystok 0,2%, za Brześć 0,4% i za Kowel 2,56%, wreszcie zagranicę 1,84%, czyli 732 408 centn. metr.

Tymczasowe obliczenie procentu, przypadającego na wytwórczość normalną cukru w kampanii 1904/5 r. Ministerium skarbu tymczasowo dokonało obliczenia procentu, który służyć ma do oznaczenia wysokości produkcji normalnej dla każdej cukrowni, czynnej w okresie 1904/5 r.

Ilość cukrowni, czynnych w 1904/5 r. obliczono na 279, których wytwórczość równać się ma 74 195 768 pudów, czyli o 11 195 768 pud. więcej ponad wyznaczo-

ną przez komitet ministrów ilość 63 mil. pudów. Ponieważ nadwyżka ponad pierwsze 80 000 pudów, t. j. 22 320 000 pudów dla wszystkich cukrowni wyniesie 74 195 768 – 22 320 000 = 51 875 768 pudów, gdy normalna nadwyżka równa się tylko: 63 000 000 – 22 320 000 = 40 680 000 pud., więc z produkcji każdej cukrowni, po odliczeniu pierwszych 80 000 pud., odliczyć trzeba 78,4% na wytwórczość normalną.

Cło na koks zagraniczny. Południoworossyjscy przemysłowcy górniczy wystąpili z petycją do ministerium skarbu, aby, wobec toczących się układów celnych pomiędzy państwem rossyjskiem a niemieckiem, zwrócono uwagę na podwyższenie cła na koks zagraniczny. W ten sposób umożliwionoby im zbyt południowo-rossyjskiego koksu w zakładach Królestwa Polskiego. Ministerium na skutek tego zażądało od urzędów celnych i tutejszych dróg żelaznych danych co do wysokości importu i rodzaju zastosowania, jaki ten materiał tu znajduje.

O wydajności szybów kopalń nalcianych w Boryslawiu można sądzić z tego, że od połowy ubiegłego miesiąca ogólna za miesiąc produkcja podniosła się z 5000 do 6000 cystern. Nowozbudowany szyb „Herman” w Potoku ma 936 m głębokości i da-



je dziennie do 30 cystern surowego oleju skalnego.

Fabryka glinu metalicznego buduje się w Remce na Węgrzech. Będzie to pierwsza tego rodzaju fabryka węgierska. W Austrii fabryka węgliku wapnia i glinu istnieje już od r. 1898 w Lend-Gastein.

Krzemionka, uszkadzająca kotły parowe Zeitschr. f. ang. Chem. przytacza sprawozdanie specjalnej komisji rewizyjnej dla kotłów parowych, która zauważyła szczególniejszego rodzaju wypadek popuszczenia się dwu rur płomiennych kotła, zasilanego wodą oczyszczaną. Po obejrzeniu wewnętrznych ścian kotła okazało się, że rury płomienne w miejscach uszkodzonych były wzdęte i pokryte śluzowatym nalotem, który, według analizy, składał się prawie całkowicie z krzemionki. Sprawozdanie nadmienia nadto, że woda, idąca do aparatów oczyszczających, nie zawierała żadnych tłuszczów. Wydzielona krzemionka, zdaniem komisji, pochodzi z zanieczyszczeń tych ingrediencji chemicznych, których używano do zmiękczenia wody; osiadająca na ściankach krzemionka nie dopuszcza zwilżania się pewnych miejsc, wskutek tego następuje przegrzanie się, rozpalanie rur i ich wzdymanie. Taż sama komisja notuje fakt uszkodzania kotłów przez cukier. W miejscach popsutych znajdowano osady, składające się z dużych ilości węgla cukrowego; tworząc zwarty nalot, węgiel działa tak, jak w przypadku poprzednim krzemionka. Komisja prócz tego na nowo zwraca uwagę na notowaną już przez nią nieraz zawartość kwasów w wodzie, zawierającej cukier i idącej do kotłów.

O polon. W numerze z dn. 11 lutego r. b. czasopisma angielskiego „Nature” F. Soddy zamieścił list, w którym zarzuca Marckwaldowi, że dla odkrytego przez p. Skłodowską-Curie pierwiastku promieniotwórczego i nazwanego przez p. Skłodowską polonem, dodaje nazwę „radiotelluru”; p. F. Soddy zaznacza przytem, że jest w zwyczaju u uczonych niemieckich „nadawanie nowych nazw znanym rzeczom”. P. Soddy dość wyraźnie dokumentuje, że podobny postępek nazwany być wprost może przywłaszczaniem sobie odkryć innych. W numerze z dn. 17 marca tegoż

czasopisma „Nature” Marckwald odpowiada, dość zresztą niezręcznie, tłumacząc się że polon nie jest dotąd ciałem ściśle zdefiniowanym i że jakoby jego „radiotellur” był stałym pod względem promieniotwórczości, gdy polon, według samej p. Skłodowskiej-Curie, zmniejsza swą aktywność.

Soddy odparł wszystkie zarzuty prof. Marckwalda. Że polon nie był jeszcze dostatecznie zdefiniowany, jest to zrozumiałe; żaden nowy fakt nigdy nie bywa z początku zupełnie i ostatecznie określony. Co to jest polon, możemy tylko poznać, badając go wciąż i wszechstronnie. „Radiotellur” prof. M. nie różni się przytem od polonu p. S. C. „Obadwa otrzymują się z tej samej odmiany blendy smolistej, obadwa wyróżniają się od wszystkich innych pierwiastków radioaktywnych przez fakt, że wysyłają tylko promienie α i obadwa posiadają znaczną część aktywności pierwotnej jeszcze po upływie roku”. Prof. Marckwald nie badał ściśle zmian w radioaktywności swego radiotelluru i nie ma prawa do przyznawania mu trwałości promieniowania.

„Radiotellur” prof. Marckwalda otrzymany został z tego samego materiału surowego, co i polon p. S. C.; mianowicie z bismutu radioaktywnego, wydzielonego z blendy smolistej z Jachimowa. Prof. Marckwald z bismutu tego oddzielił całą część czynną w postaci telluru promieniotwórczego, w którym znalazł nowy jakoby pierwiastek, nazwany przez niego radiotellurem i zbliżony w swych właściwościach do telluru. Otóż ową właśnie część czynną bismutu p. S. C. nazwała polonem. Prof. Marckwald był jedynie szczęśliwszy od p. S. C., że zdołał oddzielenie pierwiastku czynnego dalej jeszcze doprowadzić, lecz niemniej „według wszelkich prawideł, powiada Soddy, substancja ta promieniotwórcza winna nosić nazwę polonu”.

Wynalazek prof. Marckwalda jest bardzo na rękę Niemcom, którzyby z wyrazem polon nieprędko oswoić się mogli, a jak pod tym względem są bardzo czuli i wrażliwi, niech przekona odczyt prof. Kaysera w obecności następcy tronu niemieckiego, „Ueber Elektronen”, w którym prof. Kayser na str. 24 „Herr und Frau Curie” nazywa „ein Schweizer Ehepaar”.

TREŚĆ: Możliwość syntezy kwasu roksolanowego, p. Br. Pawlewskiego. — Siarczan glinu, p. Ludwika Dobrzyńskiego. — Badania nad naturą chemiczną diastaz utleniających. — O cemencie portlandzkim, p. A. Chrościckiego — Dział patentowy. — Przegląd literatury chemicznej. — Wiadomości bieżące.

Wydawca J. Leski

Redaktor Br. Znatowicz

Дозволено Цензурою. Варшава, 31 марта 1904 г.

Druk Rubieszewskiego i Wrotnowskiego.

