

CHEMIK POLSKI

CZASOPISMO

POŚWIĘCONE WSZYSTKIM GAŁĘZIOM CHEMII
TEORETYCZNEJ I STOSOWANEJ

Nr 44.

2 listopada (20 października) 1904 r.

Rok IV

Teoria i praktyka otrzymywania kw. siarkowego na drodze kontaktowej.

Przez d-ra Józefa Gruszkiewicza.

Dnia 21 marca 1831 r. Peregrine Philipps iunior, fabrykant octu w Bristolu, otrzymał patent na fabrykowanie kwasu siarkowego na drodze t. zw. kontaktowej, a mianowicie przez przepuszczanie bezwodnika siarkawego, SO_2 , i powietrza przez rozgrzane rury, w których znajdowała się platyna w stanie rozdrobnionym.

Od tego czasu upłynęły trzy ćwierci wieku, wypełnione pracą wielu dzielnych umysłów i rąk, a metoda ta, w zasadzie tak prosta, zaledwie w ostatnim dziesiętku lat wyszła zwycięsko z fazy prób i doświadczeń. Olbrzymi nakład pracy świadczy o doniosłości tego problemu dla celów przemysłu chemicznego; jest on jeszcze zajmujący i ze względów teoretycznych, bo dotyczy przede wszystkim zjawisk, objętych ogólnem mianem „katalitycznych”, a w końcu obejmuje ważne zasadnicze prawa fizyko-chemiczne, którym podlega reakcja tworzenia się kwasu siarkowego, a raczej jego bezwodnika.

Osiągnięcie korzystnych rezultatów w przeprowadzeniu technicznym procesu zależało również w znacznej mierze od znajomości tychże praw i dlatego zastanowimy się nad nimi pokrótce.

Każdej reakcyi lub przemianie chemicznej towarzyszy zmiana stężenia ¹⁾ występujących w niej związków lub pierwiastków. Zależnie od tego, czy jedno lub więcej ciał chemicznych wskutek reakcyi zmienia swe stężenie, różniamy reakcye pierwszego, drugiego, n-tego rzędu. Reakcye trzeciego rzędu są bardzo rzadkie, a czwartorzędne nie zostały dotychczas wcale zbadane.

Zmiana stężenia postępuje z pewną, właściwą każdej reakcyi szybkością aż do pewnego punktu, w którym w danych warunkach zewnętrznych temperatury i ciśnienia, następuje tymże warunkom odpowiadający stan równo-

¹⁾ Za jednostkę stężenia przyjmuje się: 1 gramo-cząsteczkę w litrze.



wagi chemicznej, odznaczający się tem, że w stężeniu poszczególnych ciał nie ma już miejsca żadna dalsza zmiana.

Stan równowagi jest zależny przede wszystkim od wzajemnego stosunku działających na siebie mas, a nie od ich bezwzględnej wielkości. Stosunek ten wyraża się najprościej przez wielkość stężenia ciał poszczególnych. Ponieważ ciała stałe pod wpływem temperatury i ciśnienia zmieniają swoje stężenie zaledwie w bardzo małym stopniu, więc i stan równowagi jest niezależny od ilości masy ciała stałego. Najmniejsza zmiana w stężeniu, czy to przez doprowadzenie jednego z działających na siebie ciał, czy też usunięcie częściowe produktu reakcji, powoduje przesunięcie się stanu równowagi, a tem samem wywołuje reakcję.

Stan równowagi może przesunąć się w obudwu kierunkach, to znaczy, że produkt reakcji w pewnych warunkach może rozpadać się z powrotem na swoje części składowe. Jeżeli szybkość tworzenia się i rozkładu są sobie równe, następuje stan równowagi, reakcja ustaje. Pod wpływem temperatury stan równowagi może przesunąć się w jednym lub drugim kierunku, w pewnych zaś razach temperatura nie ma wpływu żadnego. Podobne działanie, ale zależnie od innych względów, wywiera zmiana ciśnienia zewnętrznego.

Oprócz poznania zachodzącego w reakcji stanu równowagi, ważne jest i zbadanie szybkości, z jaką ten stan się zmienia. Z samego stanu równowagi można tylko dowiedzieć się o stosunku szybkości reakcji w obudwu kierunkach, t. j. tworzenia się i rozkładania produktu reakcji; wartości bezwzględnej tej szybkości jednakże nie znamy. Badając reakcje takie, których stan równowagi pod wpływem temperatury nie doznaje zmiany wcale, albo tylko w nadzwyczaj małym stopniu, z łatwością możemy przekonać się, jak doniosły wpływ ma temperatura na szybkość reakcji.

Przykładem takiej reakcji jest tworzenie się t. zw. estrów z alkoholów i kwasów.

Przez podwyższenie temperatury o 100° szybkość reakcji staje się tysiąc razy większą, podczas gdy stan równowagi nie doznaje prawie żadnej zmiany.

Na licznych przykładach stwierdzono, że średnio podwyższenie temperatury o 10° zdwaja szybkość reakcji i odwrotnie. I tak np., reakcja, która w 170° wymaga jednej godziny czasu do utworzenia pewnej ilości produktu, w 20° potrzebowałaby do utworzenia tej samej ilości lat czterech, czyli, że w zwykłej temperaturze pokojowej w przeciągu dni i tygodni nie byłibyśmy w stanie zauważyć żadnej reakcji.

Jakkolwiek więc w energii cieplnej posiadamy potężny środek do przeprowadzania reakcyj, które w zwykłych warunkach, praktycznie biorąc, nie zachodzą wcale, nie należy wszakże zapominać, że dla każdej reakcji istnieje pewne optimum temperatury, które może odpowiadać tak małej szybkości reakcji, że ta dla naszych celów byłaby zupełnie nieprzydatną. W podobny h razach byłibyśmy zupełnie bezradni, gdybyśmy na szczęście nie posiadali in-

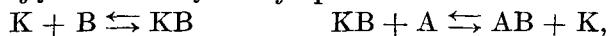


nego potężnego czynnika, przypominającego poniekąd marzenia alchemików o kamieniu filozoficznym, za którego dotknięciem rozmaite metale w złoto miały się przemieniać. W istocie ów cudowny kamień pod rozmaitemi postaciami jest dziś używany, wprawdzie nie do zamiany metali w złoto, ale do przeprowadzania złotodajnych procesów chemicznych a nazywamy go „katalizatorem“. Pod tą nazwą rozumiemy związek lub pierwiastek, mający własność zmieniania szybkości reakcyi.

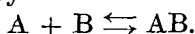
W definicyi tej, podanej poraz pierwszy przez Ostwalda w r. 1894, wyłączona jest możliwość wywoływania zapomocą katalizatorów takich reakcyj, jakie same przez się w zwykłych warunkach nie zachodzą, a również wyrażone jest istnienie katalizatorów dodatnich i odjemnych, przyspieszających i opóźniających reakcyę. Katalizatorów, mogących wywoływać reakcyę, nie powinno się oczekiwać, bo to sprzeciwiałoby się znanym i udowodnionym prawom energetyki.

Dalszą cechą katalizatora jest to, że bardzo niewielkie jego ilości wystarczają do wywołania bardzo wielkich zmian w szybkości przebiegu reakcyi. Masa katalizatora w czasie i po reakcyi pozostaje niezmienniona i może być w swej pierwotnej formie wydobyta.

Czy katalizator wchodzi w reakcyę pośrednią, o tem zdania chemików są podzielone i kwestya ta pozostaje dotychczas sporną. Niektórzy tłumaczą przyspieszające działanie katalizatora zachodzeniem reakcyi pośredniej, przebiegającej szybciej, niż reakcyja główna. Jeżeli między materyą A i B zachodzi reakcyja powolna, a po dodaniu katalizatora K szybkość reakcyi się zwiększy, to przyjmują że zachodzą reakcyę pośrednie:



przebiegające prędzej, niż reakcyja właściwa:



Jakkolwiek w niektórych przypadkach reakcyj katalitycznych ta hipoteza daje się z łatwością zastosować i powstawanie produktu przejściowego KB jest możliwe, a czasem i udowodnione, z innych jednak względów przypuszczenie to okazuje się nieprawdopodobnem. Trudno jest stwierdzić, czy związek KB jest pośrednim, czy też ubocznym, nie mającym nic wspólnego z przebiegiem reakcyi właściwej, a następnie niepodobna tym sposobem wytłumaczyć katalizatorów odjemnych, opóźniających reakcyę. Jeżeli bowiem jakaś reakcyja drogą produktu pośredniego idzie wolniej, to dlaczego nie zachodzi reakcyja właściwa z normalną szybkością?

W przypadkach, w których można udowodnić reakcyę pośrednią, szybciej przebiegającą, niż główna, można i przyczynę zjawiska widzieć w tejże reakcyi. Przyczyna ta jednak nie zachodzi, jak to już zaznaczyliśmy, we wszystkich przypadkach katalizy, więc na razie należałoby raczej zwrócić się na pole ścisłych pomiarów ilościowych, aniżeli dociekań spekulatywnych.

Z dotychczasowych nielicznych pomiarów wiadomo, że wielkość wpływu katalitycznego jest proporcjonalna do stężenia katalizatora. Obecność dwu



katalizatorów wywołuje działanie silniejsze od sumy działań poszczególnych. Jeżeli reakcja dąży do stanu równowagi pod wpływem katalizatora, to wpływ ten odnosi się również do reakcji, przebiegającej w odwrotnym kierunku; np. pod wpływem silnych kwasów mineralnych tworzą się estry z alkoholu i kwasu organicznego, ale równocześnie estry rozkładają się pod wpływem kwasów, który to proces znany jest pod nazwą „zmydlenia”. Również bezwodnik siarkawy, SO_2 , łączy się z tlenem w obecności platyny metalicznej, tworząc SO_3 , ale SO_3 ogrzany do wysokiej temperatury rozkłada się szybciej na SO_2 i O w razie obecności platyny, niż bez tejże.

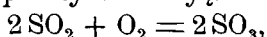
Liczba i rodzaj katalizatorów są bardzo znaczne. Można powiedzieć, że każde prawie połączenie chemiczne lub pierwiastek dla pewnej reakcji może być katalizatorem. Z tego powodu te zjawiska występują nie tylko w retortach chemicznych, ale i w żywych laboratoriach świata zwierzęcego i roślinnego. Ważność i doniosłość tych zjawisk dla życia naszego jest olbrzymia; wystarczy przypomnieć, że działanie fermentów (enzymów) tak ważnych dla przemiany materii w naszym organizmie, jak również dla celów przemysłowych, należy również zaliczyć do działań katalitycznych. Badanie tych zjawisk jest jednym z najważniejszych zadań chemii, mogącem dać nam klucz do rozwiązania tajemnicy wytwarzania się związków w przyrodzie a zarazem przynieść nieobliczone korzyści.

Spalając siarkę w powietrzu otrzymujemy połączenie SO_2 , obok bardzo nieznacznej ilości SO_3 . Fakt ten o tyle jest ciekawy, że dalsza reakcja, $\text{SO}_2 + \text{O} = \text{SO}_3$, jest silnie egzotermiczną, wydzielającą 22 600 jedn. ciepła; można by się więc spodziewać, że podczas spalania siarki reakcja iść powinna aż do wydzielenia największej ilości ciepła. Oczekiwanie to wprawdzie nie ma teoretycznego uzasadnienia, ale istotnie w bardzo wielu innych reakcjach się spełnia i zdaje się być tak jasnym, jak to, że ciało spadające nie zatrzymuje się w połowie drogi, ale dąży do całkowitego oddania swej energii ruchu. Rzeczywiście prawo to, jako prawo największej pracy, zostało sformułowane przez Berthelota, ale okazało się nieodpowiadającym rzeczywistości i reakcja siarki z tlenem stanowi właśnie jeden z wyjątków od tego prawa.

Dalsze utlenianie SO_2 odbywa się w drodze pośredniej, albo przy pomocy tlenków azotu w komorach ołowianych, albo wobec platyny w przyrządach specjalnej budowy. Zasadniczą różnicą tych dwu sposobów jest to, że system komorowy nie pozwala na otrzymanie SO_3 samego, ale w połączeniu z wodą, jako kwas siarkowy, H_2SO_4 , podczas gdy system kontaktowy daje wolny SO_3 , który następnie wprowadzony do kwasu siarkowego stężonego, daje kwas dymiący, produkt, niezbędny dla przemysłu chemicznego. Kwas siarkowy dymiący był od całego szeregu lat zmonopolizowany przez czeską firmę J. D. Starcka, która do tego celu używała naturalnych pokładów siarczanów żelaza i glinu. Siarczany te, poddane destylacji w temperaturze białego żaru, rozkładają się na SO_3 i SO_2 , z których pierwszy, wprowadzony do kwasu siarkowego dawał kwas dymiący. Jakkolwiek fabrykacja była prowadzona w spo-



sób dość prymitywny, to jednak firma ta, nie mając konkurencyi, sprzedawała produkt swój po bardzo wysokich cenach i jeszcze do r. 1870 wyłącznie z tego źródła pochodził kwas siarkowy dymiący. Nic więc dziwnego, że oddawna usiłowano przeprowadzić w praktyce reakcję:



pozwalającą otrzymywać czysty bezwodnik siarkowy.

Peregrine Philipps, jak wspomnieliśmy na wstępie, był pierwszym, który odkrył właściwą drogę do przeprowadzenia tego procesu. Był on zupełnie świadomy ważności swego odkrycia, jednakże w rodzinnym jego kraju, w Anglii, nie zainteresowano się tem wcale. W kilka lat później w Niemczech Magnus i Döbereiner podają to samo odkrycie jako rzecz nową, a w Belgii około r. 1847 niejaki Schneider zaczął na tej drodze fabrykować bezwodnik siarkowy na większą skalę i fabrykę jego zwiedzała specjalnie ku temu wysłana komisya naukowa Akademii Umiejętności w Paryżu.

Od tego czasu nie o fabryce Schneidra nie było słychać, natomiast cały szereg innych chemików wystąpił z odmiennymi nieco projektami, stosując oprócz platyny inne ciała porowate, jak pumeks, napojone roztworami nadtlenu manganu, tlenu miedzi, żelaza i kwasu chromowego. Metody te nie wychodziły jednak ze stanu doświadczeń laboratoryjnych i powszechnie sądzono, że w praktyce nie mogą być stosowane z powodu zbyt małej szybkości wywoływanej przez nie reakcyi. Główną jednak przyczyną niepowodzeń było przedewszystkiem niedostateczne opracowanie reakcyi samej, przedwczesne jej stosowanie do celów technicznych, wskutek czego fabryki ustawały, przynosząc w rezultacie straty materyalne i zniechęcenie do podjęcia prób ponownych. Potrzeba było lat 40, ażeby przekonać się, że przepuszczanie gazów wilgotnych, zanieczyszczonych lotnemi produktami spalania, działa na masę kontaktową, niszcząc jej aktywność podobnie, jak trucizny niszczą organizm żywy.

W późniejszych czasach, po ogłoszeniu prac Guldberga i Waagego (1867) i przyjęciu teoryi przebiegu reakcyj chemicznych oraz prawa działania mas, technicy ówczesni, nie zwracając należytej uwagi na te podstawowe prace, utrzymywali rozmaite przesądne mniemania, które również stawały na drodze do udoskonalenia procesu. Historia rozwoju systemu kontaktowego jest więc dla technika przykładem, pouczającym go więcej, niż encyklopedyczne nabywanie wiadomości.

W r. 1872 Graebe i Liebermann odkrywają syntezę czerwieni alizarynowej. Barwnik ten otrzymuje się z antracenu przez pośrednie działanie kwasu siarkowego dymiącego. Cenny ten barwnik poczęto otrzymywać na wielką skalę i zapotrzebowanie kwasu siarkowego dymiącego wzrosło, z czego firma J. D. Starcka skorzystała i podniosła ceny. Fakt ten stał się silnym bodźcem do podjęcia dalszych prób nad systemem kontaktowym.

Już w r. 1875 świeżo zmarły Klemens Winkler ogłasza swoją rozprawę o otrzymywaniu kwasu siarkowego dymiącego przez rozkładanie kwasu stę-



zonego w wysokiej temperaturze na SO_2 , O i H_2O i zamianę następną SO_2 w SO_3 zapomocą katalizatorów.

Równocześnie i niezależnie od Winklera patentują ten sposób Squire i Messel. Wszyscy trzej używają do reakcyi mieszaniny gazów w stosunku takim, jaki się znajduje w kwasie siarkowym, utrzymując, że nadmiar tlenu obniża wydajność procesu. Mniemanie to utrzymuje się czas dłuższy, pomimo, że ogłoszone już przez Guldberga i Waagego prawa działania mas pouczyły, że w tym przypadku rzecz musi się mieć odwrotnie.

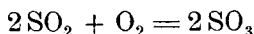
Aby stan równowagi chemicznej w pewnej reakcyi mógł nastąpić, musi zachodzić pewien stosunek w stężeniu działających na siebie ciał. Stosunek ten jest dla danych warunków temperatury i ciśnienia ilością stałą niezmienną. Jeżeli reakcja zachodzi między m_1 , m_2 , cząsteczkami ciał a_1 , a_2 a n_1 , n_2 , cząsteczkami ciał b_1 , b_2 , to można ją wyrazić równaniem:

$$m_1 a_1 + m_2 a_2 + m_3 a_3 + \dots = n_1 b_1 + n_2 b_2 + n_3 b_3 + \dots$$

Stan równowagi nastąpi, jeżeli stężenia: C_{a_1} C_{a_2} C_{a_3} ... C_{b_1} C_{b_2} C_{b_3} ciał, biorących udział w reakcyi, dojdą do pewnej wartości; a wtedy stan ten wyraża się równaniem:

$$\frac{C_{a_1}^{m_1} C_{a_2}^{m_2} C_{a_3}^{m_3}}{C_{b_1}^{n_1} C_{b_2}^{n_2} C_{b_3}^{n_3}} = K$$

W przykładzie reakcyi:



otrzymamy:

$$\frac{C_{\text{SO}_2}^2 \cdot C_{\text{O}_2}}{C_{\text{SO}_3}^2} = K$$

Lewa strona równania jest ułamkiem, którego licznik jest iloczynem liczb wyrażających stężenie ciał, wchodzących w reakcję, a mianownik liczbą, wyrażającą stężenie produktu reakcyi. Liczby, wyrażające stężenia, muszą być przytem podniesione do potęgi takiej, ile cząsteczek danego ciała występuje w równaniu chemicznym. Wielkość K , jako współczynnik stanu równowagi, jest wielkością stałą dla danej temperatury, to znaczy niezależną od absolutnych wielkości stężenia, a zmienną tylko pod wpływem temperatury, a jak w tym przypadku i ciśnienia.

Zmieniając powyższe równanie otrzymamy:

$$\frac{C_{\text{SO}_2}}{C_{\text{SO}_3}} = \sqrt{\frac{C_{\text{O}_2}}{K}},$$

które mówi, że współczynnik wydajności jest proporcjonalny do pierwiastku kwadratowego stężenia tlenu; powiększa się więc dwukrotnie, jeżeli stężenie tlenu staje się cztery razy większem.

Nadmiar tlenu nie tylko więc nie obniża wydajności, ale przeciwnie, doprowadza SO_2 do zupełnej przemiany w SO_3 . Odwrotnie nadmiarem SO_2 można zużyć tlen całkowicie. Według Knietscha należałoby pisać równanie:





przyczem n nie powinno być mniejsze od 2.

Sposób Winklera był przez pewien czas stosowany w praktyce, ale okazał się zakosztownym, a zwłaszcza trudno było znaleźć materiał na retorty dość odporny na działanie kwasu siarkowego w wysokiej temperaturze. Był to zresztą tylko sposób otrzymywania kwasu dymiącego kosztem kwasu siarkowego, otrzymywanego w komorach. Skierowano więc przedewszystkiem usiłowania celem zamiany SO_2 z pieców pirytowych na kwas siarkowy. W r. 1884 Haenisch i Schröder opracowali sposób zagęszczania dwutlenku siarki od prażenia blendy cynkowej w piecach Hasenclevera oraz Liebiga i Eichborna. Otrzymany na tej drodze dwutlenek był bardzo czysty i w połączeniu z tlenem dał świetne rezultaty w zastosowaniu do fabrykacji kwasu siarkowego metodą kontaktową. W kilku zakładach, które zbudowano podówczas, otrzymywano dziennie około 2 t bezwodnika, z wydajnością 95% teoretycznej. Dobry to był początek; fabryka badeńska sody i aniliny w Ludwigshafen zawarła z wynalazcami umowę, na mocy której nabyła sposób wypracowany przez Haenisch i Schrödera na przeciąg lat 10. Od chwili, kiedy firma ta objęła fabrykację bezwodnika siarkowego, datuje się znaczny i ciągły postęp. Przekonano się, że czystość gazów jest pierwszym i nieodzownym warunkiem dobrego działania przyrządów kontaktowych. Wiele jednak trudu szło na marne w staraniach o utrzymanie stosunku SO_2 do tlenu, jak 1 : 1, i nawet wszystkie nowe projekty zdążały do otrzymywania tlenu czystego. Powoli, z inicjatywy Winklera, niektóre fabryki przechodzą do używania gazów ze spalania pirytu i blendy, ale widocznie trudności w oczyszczaniu gazów były tak znaczne, że spalano czystą siarkę, byleby tylko uniknąć oczyszczania gazów. Wszystkie fabryki utrzymywały ścisłą tajemnicę swoich urządzeń; wkrótce też złamano monopol zakładów czeskich Starcka. Koszty otrzymywania SO_3 na tej drodze były jeszcze znaczne i jedynie skutkiem wysokich cen bezwodnika, a również i kwasu siarkowego dymiącego, fabrykacja się opłacała. O konkurencji z systemem komorowym nie można było jeszcze na seryo myśleć. Dopiero od czasu, gdy R. Knietzsch z polecenia firmy badeńskiej rozpoczął ścisłe badania nad przebiegiem i warunkami procesu, system kontaktowy doznał daleko idących ulepszeń i dzisiaj już zaczyna skutecznie wypierać dawny system komorowy.

Odkrycia Knietzscha¹⁾ mają fundamentalne znaczenie dla systemu kontaktowego i są zarazem wzorem badań naukowo-technicznych.

Knietzsch wykazał przedewszystkiem, że niepowodzenia dotychczasowe mają źródło w niedokładnym oczyszczaniu gazów, pochodzących ze spalania pirytu. Gazy te, oprócz pary wodnej, zawierają lotne związki arsenu, antymonu, selenu, siarkowodoru i t. p. Zanieczyszczenia pozbawiają masę kontaktową w krótkim czasie jej aktywności i reakcja ustaje. Szkodliwość arsenu

¹⁾ Por. Chemik Polski, t. II, str. 121.



jest tak wielka, że 1—2% tegoż czynią masę zupełnie nieprzydatną do dalszej reakcji. Podobną w skutkach okazała się rtęć, podczas gdy antymon, bizmut, ołów, żelazo, cynk działają mechanicznie, zatykając pory masy.

Zawartość wilgoci w gazach wpływa również szkodliwie, ale gazy zupełnie wysuszone, np. zapomocą bezwodnika fosforowego, tracą zdolność do reakcji. Wysuszone jak zwykle nad kwasem siarkowym zawierają jeszcze odrobinę wilgoci, która zdaje się być niezbędną do reakcji. Byłoby ciekawą rzeczą przekonać się, czy w praktyce nie idą zadaleko z osuszaniem gazów i czy może cokolwiek większa wilgotność gazów nie wpłynęłaby korzystnie na wydajność.

Trudności w oczyszczaniu gazów były znaczne. Przez szereg lat toczyła się walka z ukrytym nieprzyjacielem; stosowano wszystkie znane w technice sposoby do oczyszczania gazów, a więc filtry wodne, z kwasem siarkowym, filtry suche z azbestu i mimo tego gaz zawierał mgliste opary SO_3 , którym nieodstępnie towarzyszył arsen. Przekonano się, że gazy należy wpierw powoli oziębiać, aby SO_3 się w drodze zagęścił; do ochładzania użyto rur żelaznych w tem mniemaniu, że kwas siarkowy przeszło 90%, zawarty w gazach spalania, na żelazo może działać tylko o tyle, że część kwasu zostanie zredukowana na SO_2 . Zaczęto już fabrycznie otrzymywać kwas siarkowy, gdy tymczasem po kilku miesiącach lub nawet tygodniach reakcja ustawała. Okazało się, że gazy zawierały arsen, ale już w postaci arsenowodoru, AsH_3 , powstałego z As_2O_3 przez wodór, wydzielający się pod działaniem kwasu na żelazo. Zaniechano rur żelaznych, ale mimo tego zauważono nowe zaburzenia, tym razem pochodzące stąd, że część siarki przechodziła niespalona; towarzyszył jej arsen w nowej, trudnej do usunięcia postaci. Zastosowano więc parę wodną jako środka do mieszania gazów, w celu dokładniejszego spalania siarki. Użycie pary wodnej okazało się również i z tego powodu bardzo skuteczne, że zanieczyszczenia nie osadzały się jako zakrzepłe warstwy, ale w postaci namułu, łatwo dającego się usunąć. Wymieszane należycie gazy oziębiano stopniowo i po przejściu całego szeregu płóczek, osuszone i ogrzane, wpuszczano do przyrządów kontaktowych. Ważną następnie kwestyą było zbadanie wpływu temperatury na reakcję. Knietsch wykonał cały szereg pomiarów w rozmaitych temperaturach, z których okazało się, że reakcja poczyną się już w 200° . Współczynnik wydajności SO_3/SO_2 wzrasta z temperaturą i osiąga swą największą wartość w $400\text{—}430^\circ$, w której to temperaturze 98—99% SO_2 zostaje zamienione na SO_3 . W $700\text{—}750^\circ$ tylko 60% SO_2 doznaje zamiany, w $900\text{—}1000^\circ$ reakcja ustaje. Pomiary te wykazały wpływ temperatury na stan równowagi. W kierunku szybkości reakcji optimum temperatury leży powyżej 430° .

Z pomiarów, wykonanych w fabryce w Hoechst, wynika, że szybkość reakcji w 500° jest dwięście razy większa, niż w 400° , jednakże w tej temperaturze stan równowagi przesuwą się na niekorzyść SO_3 . W procesie technicznym pożądane jest oczywiście osiągnięcie jaknajwiększej szybkości reakcji,



w razie bowiem zwiększonej szybkości można użyć mniej masy kontaktowej, a więc zaoszczędzić znaczne koszty, jeżeli nią jest platyna. Ponieważ jednak optimum temperatury dla szybkości leży wyżej, niż dla wydajności procesu, więc najwidoczniej w pewnej stałej temperaturze jest rzeczą niemożliwą pogodzić ze sobą te dwa warunki. Zdołamy jednak to osiągnąć, jeżeli gazy w pierwszym katalizatorze ogrzejemy do temperatury, odpowiadającej największej szybkości reakcyi, a następnie ochłodzimy do 400° i wprowadzimy je do następnego katalizatora. Cel ten można osiągnąć także, wydłużając drogę kontaktową dla gazu tak, żeby przy wejściu temperatura wynosiła 530° i stopniowo spadała aż do 430° . Sposób ten jest przedmiotem jednego z patentów fabryki w Hoechst.

Dalszą wskazówkę w kierunku podniesienia szybkości reakcyi możemy znaleźć w przytoczonym już równaniu dla równowagi chemicznej:

$$\frac{C_{SO_2}^2 \cdot C_{O_2}}{C_{SO_3}^2} = K.$$

Zmiany szybkości reakcyi są również zależne od stężenia działających mas i tem samem mogą być wyrażone równaniem. Ubytek bowiem w stężeniu SO_2 ($-dC_{SO_2}$) w małym odstępie czasu dt będzie: $-\frac{dC_{SO_2}}{dt} = KC_{SO_2}^2 \cdot C_{O_2}$.

Dla SO_3 zaś, który w chwili powstania już zaczyna się rozkładać, znajdujemy odpowiednio: $-\frac{dC_{SO_3}}{dt} = K_1 C_{SO_3}^2$.

Ponieważ reakcyja jest zwrotna, więc w sumie dla obudwu kierunków będzie: $\frac{dt}{dt} = -\frac{dC_{SO_2}}{dt} + \frac{dC_{SO_3}}{dt} = KC_{SO_2}^2 \cdot C_{O_2} - K_1 C_{SO_3}^2$.

W stanie równowagi obiedwie szybkości muszą być sobie równe, reakcyja ustaje, więc:

$$K C_{SO_2}^2 \cdot C_{O_2} - K_1 C_{SO_3}^2 = 0,$$

$$\text{czyli} \quad \frac{K_1}{K} = \frac{C_{SO_2}^2 \cdot C_{O_2}}{C_{SO_3}^2} = K.$$

Szybkość więc, z jaką materyja podczas reakcyi znika (przetwarza się w inną) jest proporcjonalna do jej stężenia, podniesionego do potęgi takiej, ile jej cząsteczek występuje w równiu chemicznem. W miarę więc, jak stężenie SO_2 słabnie, szybkość przemiany w SO_3 maleje i naodwrot, w miarę jak więcej się nagromadza SO_3 , więcej się go rozkłada na SO_2 i O .

Stwierdzono doświadczalnie, że do zamiany pierwszych 80% SO_2 na SO_3 potrzeba prawie tyle czasu, co do zamiany reszty 20%, naturalnie w różnych temperaturach. Aby ta reszta mogła się zamienić w tym samym czasie co pierwsze 80%, należałoby powiększyć czterokrotnie ilość platyny. Ze względu

na wynikające z tego koszty, należy szukać innej drogi, a mianowicie w myśl powyższych wywodów zwiększać stężenie SO_2 przez częściową absorpcję SO_3 .

W praktyce więc wyprowadza się gazy po przejściu pierwszego katalizatora przez wieżę, w której spływający kwas siarkowy zagęszcza w sobie SO_3 , a resztę SO_2 , z nadmiarem powietrza, wpuszcza się do świeżego przyrządu z masą kontaktową. Tym sposobem można zaoszczędzić 50—70% platyny.

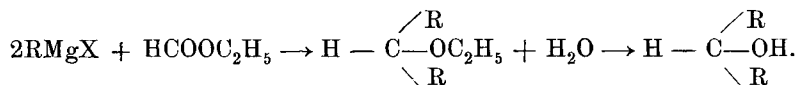
(Dok. nast.).

Związki magnezooorganiczne i ich zastosowanie w syntezie ciał organicznych.

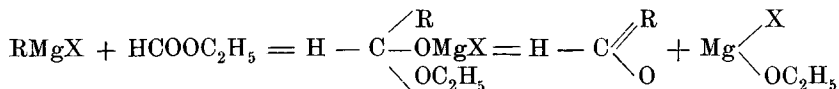
(Dok.).

4) **Fenole.** Zupełnie tak samo, jak z magnezohaloidków alifatycznych, pod działaniem tlenu, powstają alkohole, z magnezohaloidków aromatycznych tworzą się fenole: $\text{RMgX} + \text{O} \rightarrow \text{ROMgX} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ROH} + \text{HOMgX}$. Pomimo stosunkowo małych wydajności, nie przekraczających dla różnych fenolów pewnego maximum od 10—22%, metoda ta jest ważna z tego względu, że pozwala otrzymywać fenole, w inny sposób trudno albo wcale niedostępne. Tą drogą z bromku, a raczej magnezobromku fenylu, o-tolylu, p-tolylu, α -naftylu, dwubromo-1-4-naftalinu, chlorobromo-1-4-naftalinu, p-bromku anizolu i p-bromku fenetolu—Bodroux otrzymał fenol ¹⁾, o-krezol, p-krezol, α -naftol, bromo-4-naftol-1, chloro-4-naftol-1, p-metoksyfenol, p-etoksyfenol.

5) **Aldehydy.** Dla otrzymania aldehydów zapomocą związków magnezooorganicznych posiadamy jedną możliwą reakcję—działanie magnezobromków na estry (także amidy) kwasu mrówkowego. Grignard przeprowadzając tę reakcję dochodził zawsze do alkoholów drugorzędowych i przypisywał reakcyi tej równanie następujące:

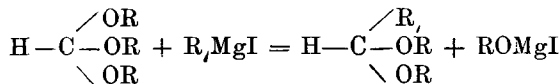


Sam Grignard przypuszczał jednak możliwość stadyum przejściowego:



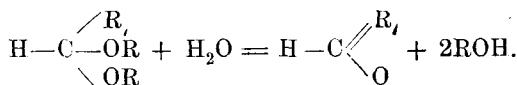
i wyraził zdanie, że dla uchwycenia tego stadyum należałoby prowadzić reakcję w temperaturach niższych. Myśl tę podjęli Gattermann i Maffezzoli ²⁾ i używając w reakcyi nadmiaru estru mrówkowego (3 cz. estru na 1 cz. magnezobromku), prowadzili ją, oziębiając lodem, lodem z solą i w temperaturze — 50°C., oziębiając masę reakcyjną mieszaniną stałego CO_2 z eterem. W tych warunkach z o-magnezobromku toluolu i estru etylowego kwasu mrówkowego otrzymali aldehyd o-toluilowy z wydajnością 45% teoretycznej. W analogiczny sposób otrzymali jeszcze benzaldehyd, aldehyd m-toluilowy, fenylooctowy, α -naftaldehyd, aldehyd kamforowy i izowalerowy.

Daleko racjonalniejszym okazało się używanie do reakcyi estrów kwasu orto-mrówkowego (1 cz. na 1 cz. magnezo-haloidku)

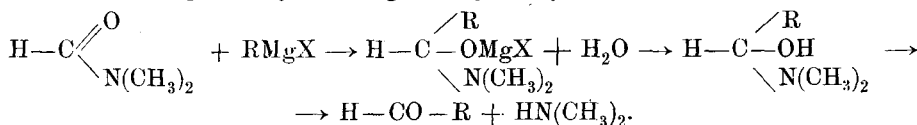


¹⁾ Bul. Soc. Chim., 1904, t. XXXI, str. 33. ²⁾ Ber., 1904, 37, 4152.

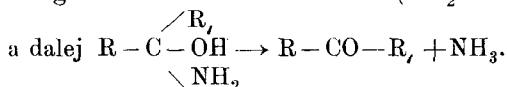
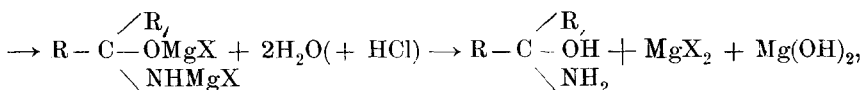
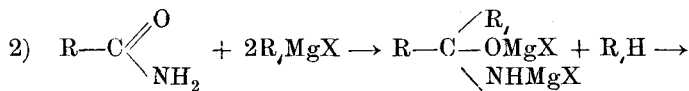
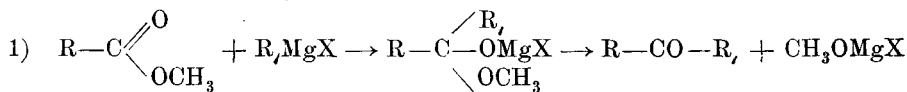




Reakcję tę prowadził Tschitschibabin w temperaturze wrzenia eteru i otrzymał: acetal (25%), aldehyd masłowy (22%), p-bromobenzaldehyd (40%), aldehyd anyżowy (15%) i inne ¹⁾. Bodroux wychodząc z tych samych składników (i w tym samym stosunku) ogrzewał mieszaninę przez 6 godzin na kąpieli wodnej i doszedł w syntezie benzaldehydu (z magnezobromku fenylu i estru trójetylowego kwasu ortomrówkowego) do 90% wydajności. Przez użycie magnezobromku p-toluyłu i benzylu Bodroux otrzymał już mniejsze wydajności prawdopodobnie wskutek zwiększenia się ciężaru cząsteczki reakcyjnej. Wreszcie Bouveault ²⁾ otrzymywał aldehydy z dwualkylowanych imidów kwasu mrówkowego i związków magnezoorganicznych:

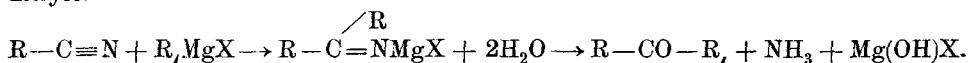


6) Ketony. Jak estry i amidy kwasu mrówkowego reagując ze związkami magnezoorganicznymi dają aldehydy, tak też analogicznie estry i amidy homologonów kwasu mrówkowego wytwarzają ketony.



W powyższy sposób ³⁾ Gattermann i Maffezzoli ⁴⁾ z estru kwasu szczawiowego i magnezobromku metylu otrzymali—dwuacetyl; Béis ⁵⁾—ketony z amidów kwasów i związków magnezoorganicznych podług reakcji 2.

Blaise ⁶⁾ otrzymał ketony przez działanie związków magnezoorganicznych na nitryle:



I tu okazuje się wyższość związków magnezoorganicznych nad cynkoorganicznymi, te ostatnie bowiem polimeryzują tylko nitryle. Należy zauważyć, że dwucyan, wbrew oczekiwaniu, nie daje w powyższej reakcji α-dwuketonu, lecz keton zwyczajny. Wreszcie Bodroux ⁷⁾ otrzymał dwu-p-bromobenzofenon i dwu-p-chlorobenzofenon działając CO₂ gazowym na p-bromo-magnezobromek fenylu i p-chlorek magnezobromku fenylu w temperaturze zwykłej. W 36° C. wydajność, w razie użycia CO₂ gazowego, dochodziła do 55%.

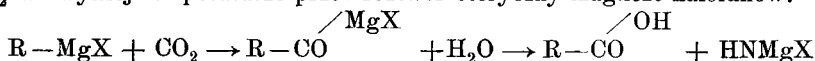
¹⁾ Ber.1904, 37, 186; Chem. Polski, 1904, str. 175. ²⁾ Compt. rend. 137, str. 987.

³⁾ Compt. rend. 137, str. 987. ⁴⁾ Ber., 1904, 37 str. 4152. ⁵⁾ Compt. rend. 137, str. 575.

⁶⁾ Compt. rend. 133, str. 1217. ⁷⁾ Bul. d. l. Soc. Chim. XXXI, 24.

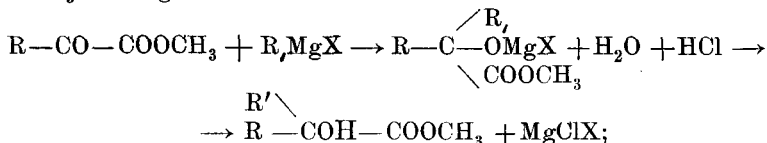


7) **Kwasy karbonowe.** Kwasy karbonowe otrzymujemy, przepuszczając CO_2 w zwykłej temperaturze przez roztwór eteryczny magnezohaloidków:



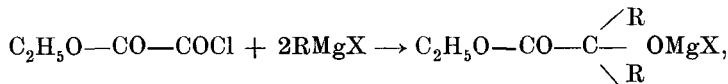
(w wyższej temperaturze powstają tu, jakśmy widzieli, alkohole trzeczorodowe), Reakcyja ta udaje się bardzo dobrze, zarówno z magnezobromkami węglowodorów tłuszczowych, jako też aromatycznych, cyklometylenowych i terpenowych ¹⁾. Zelinsky opatentował nawet sposób otrzymywania tą drogą kwasów karbonowych z nfty (przez chlorowanie tejże i następnie traktowanie CO_2) ²⁾. Jotsitch ³⁾ otrzymał w ten sposób z magnezobromków grupy acetylenu kwasy karbonowe tejże grupy i nawet kwas acetyleno-dwukarbonowy. Bodroux ⁴⁾ wykazał, że obecność haloidku lub alkylovanego hydroksylu w rdzeniu węglowym magnezobromków aromatycznych nie działa hamująco na przebieg reakcyi. Otrzymał on np. z magnezobromku p-bromku fenylu i CO_2 kwas p-bromobenzoesowy [wydajność dla CO_2 gazowego ($t^\circ + 36^\circ \text{C.}$) 10%, dla CO_2 stałego ($t^\circ - 40^\circ \text{C.}$) 76%]; z magnezobromku p-chloro-fenylu—kwas p-chlorobenzoesowy (wydajność dla CO_2 gazowego 24%—stałego 80%); z magnezobromku 1-metoksyfenolu-4 i CO_2 otrzymał on kwas anyżowy, a następnie w sposób analogiczny: kwas p-etoksybenzoesowy, kwas metoksy-2-naftoesowy-1, etoksy-2-naftoesowy-1 i propoksy-2-naftoesowy-1.

8. **Kwasy oksykarbonowe.** Kwasy oksykarbonowe powstają przez działanie związków magnezoorganicznych na estry ketokwasów i estry jednochlorków kwasów dwukarbonowych. W przypadku pierwszym możliwe jest także tworzenie się glikolów dwu-trzeczorodowych, jeżeli pozwalamy reakcyi iść do końca; jeżeli jednak będziemy unikali nadmiaru związku magnezoorganicznego, t. j. wprowadzali ten ostatni stopniowo do ketokwasu, to przedewszystkiem podlegnie reakcyi grupa karbonylowa, jako elektrycznie bardziej ujemna i w rezultacie powstanie kwas oksykarbonowy, a raczej eter tegoż:



taki sam przebieg reakcyi zauważymy dla γ -oksykwasów, z tą różnicą, że powstają tu w rezultacie laktony. Tak otrzymał Grignard z estru kwasu pyruwinowego kwas α -oksykarbonowy, a z estru kwasu lewulinowego γ -oksykarbonowy, a raczej lakton tegoż. β -ketokwasy nie podlegają reakcyi wskutek zdolności enolizowania się: grupa $-\text{COH} =$ przejściowa zamienia się na $-\text{COMgX} =$, lecz pod działaniem wody zakwaszonej powraca do pierwotnej formy i nawet grupa karboksylowa jest tu wpływem enolizacyi niejako sparaliżowana. Do pewnego stopnia podlegają jeszcze reakcyi normalnej kwasy β -ketonowe raz podstawione $\text{R}-\text{CO}-\text{CHC}_2\text{H}_5-\text{COOCH}_3$ (Grignard); podwójnie podstawione kwasy β -ketonowe wbrew oczekiwaniu także nie reagują normalnie.

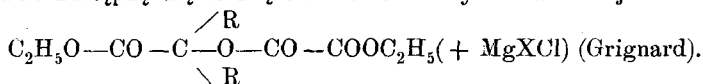
Chlorek etylooksalilu i jego homologony ze związkami magnezoorganicznymi dają również kwasy oksykarbonowe, jeżeli związek magnezowy dodawać będziemy do estru:



¹⁾ Houben i Kesselkaul, Ber., 1902, str. 2519, 3695. Zelinsky, Ber., 1902, str. 2687, 2692, 4415; 1903, str. 208. ²⁾ Chem. Polski, 1904, str. 438 (Patenty). ³⁾ Chem. Zeit., 1902; t. I, str. 356. ⁴⁾ Bull. d. l. Soc. Chim. t. XXXI, str. 24, 30.



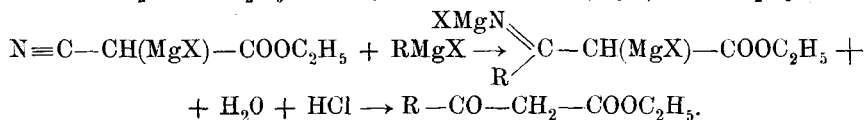
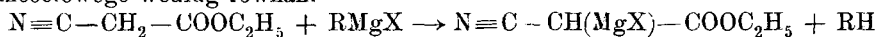
który jednak z następną cząsteczką estru chlorku etylooksalilu daje bezwodnik:



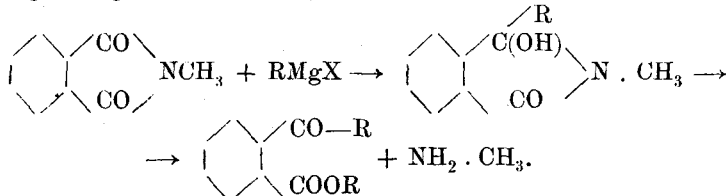
Aby tego uniknąć bierzemy 1 cz. estru na 2 cz. związku magnezooorganicznego.

Oksykwas z grupą OH w rdzeniu benzolowym powstają przez działanie CO_2 na magnezobromki fenolów alkiłowanych (otrzymanych z odpowiednich bromofenolów alkiłowanych). W ten sposób Bodroux ¹⁾ otrzymał kwasy: anyżowy, p-etoksybenzoesowy, metoksy-2-naftoesowy-1, tudzież etoksy i propoksy-naftoesowe.

9) Kwasy ketokarbonowe. M. Blaise ²⁾ znalazł metodę otrzymywania kwasów ketokarbonowych w działaniu zw. magnezooorganicznych na estry kwasu cyanooctowego według równań:



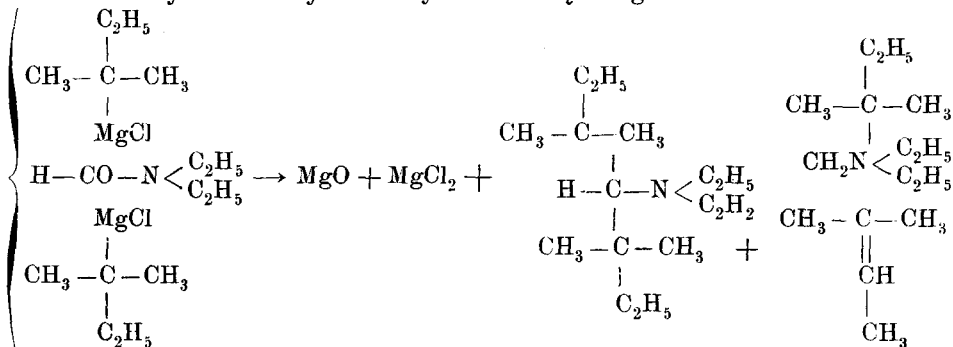
Sachs i Ludwig ³⁾ otrzymali ketokwasy typu o-aceto-benzoesowego, działając związkami magnezooorganicznymi na alkiylimid kw. ftalowego:



Tak np. z etyloftalimidu i magnezobromku etylu pomienieni badacze otrzymali kwas o-propionylbenzoesowy, a także inne kwasy o-acylobenzoesowe, stosownie do rodzaju magnezobromku.

10) Kwasy dwutiokarbonowe. Związki te otrzymują się, jak wykazali Houben i Kesselkaul ⁴⁾, w sposób analogiczny z tworzeniem się kwasów karbonowych, mianowicie przez działanie (addycję) CS_2 na związki magnezooorganiczne.

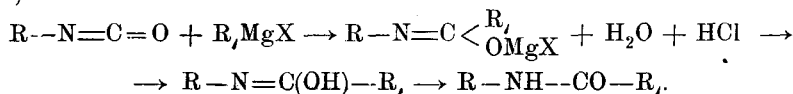
11) Aminy trzeciorzędowe. Ciekawa jest reakcja tworzenia się aminu trzeciorzędowego zapomocą związku magnezooorganicznego. Bouveault działał 2 cz. magnezochlorku amylu na 1 cz. dwuetylamidu kwasu mrówkowego i otrzymał w rezultacie amylen i dwuetylamin amylu trzeciorzędowego.



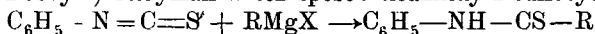
¹⁾ Bull. d. l. soc. chim., 1904, t. XXXI, str. 30. ²⁾ Comp rend., t. CXXXII, str. 38. ³⁾ Ber., 1904, t. 37, str. 385. ⁴⁾ Ber., 1902, t. 35, str. 3695.



12) Anilidy. Izocyaniany, $R-N=C=O$, reagują ze związkami magnezoorganicznymi tylko grupą $C=O$ (grupa $C=N$ pozostaje nieczynna), dając w wyniku anilidy ⁵⁾:

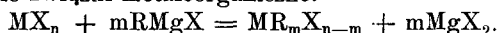


13) Tioanilidy. Podobnie jak anilidy z cyanianów i związków magnezoorganicznych, tioanilidy powstają z sulfocyanków i związków magnezoorganicznych. Sachs i Loevy ²⁾ otrzymali w ten sposób tioanilidy z sulfocyanianu fenylu:



z wydajnościami od 60 - 70% ilości teoretycznej.

14) Związki metaloorganiczne z bromków magnezoorganicznych. Przez prostą wymianę podwójną między związkami magnezoorganicznymi Grignarda a chlorkami metalów jak cyna, antymon, ołów, bizmut i krzem powstają odpowiednie związki metaloorganiczne:



W ten sposób Pfeiffer i Schnurmann ¹⁾ otrzymali: czteroetylocynę, czterofenylocynę, chlorek trójbenzylcyny ($C_6H_5)_3SnCl$, czterofenylołów ²⁾; W. Dilthey z chlorku krzemowego i bromku fenylomagnezu otrzymał związki krzemu jedno- i trójfenylowe.

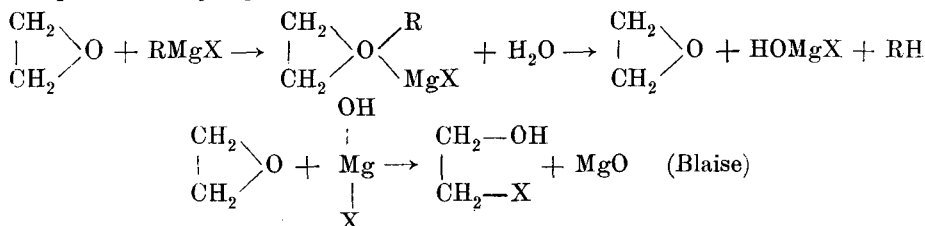
Wreszcie należy zaznaczyć, że działanie niektórych ciał na związki magnezoorganiczne dają się zużytkować jako reakcje charakterystyczne dla pierwszych.

Tak np. magnezobromki organiczne działają na alkohole, tworząc etery magnezobromowe i wydzielając węglowodór:

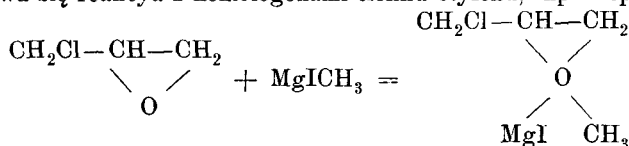


Reakcji tej użyć można do rozdzielenia mieszaniny alkoholu i węglowodoru o blizkich sobie punktach wrzenia. Mieszaninę dodajemy do magnezobromku etylu, przy czym tworzy się odpowiedni związek: R_1OMgX i etan, nietknięty zaś węglowodór pozostaje rozpuszczony w eterze; po odpędzeniu etanu i eteru, oddestylowujemy węglowodór w próżni, pozostałość zaś R_1OMgX traktujemy wodą i uwalniamy z niej alkohol pierwotny.

Druga reakcja, pozwalająca odróżnić oksydwiazki organiczne typu tlenku etylenu od typu ketonowego, polega na działaniu magnezobromków na tlenek etylenu w temperaturze zwykłej:



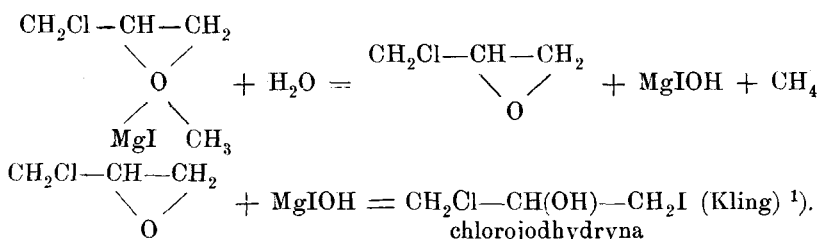
podobnie odbywa się reakcja z homologonami tlenku etylenu, np. z epichlorhydriną:



¹⁾ Ber. 1904, t. 37, str. 319.
Polski, 1904, str. 493.

²⁾ Pfeiffer i Truskier, Ber. 37, str. 1125; Chem.





Że zaś związki ketonowe pod działaniem magnezobromków organicznych dają alkohole trzeciorzędowe, można więc z wyniku działania magnezobromku określić typ, do którego należy dany oksyzywiązek.

Ten krótki przegląd syntez magnezoorganicznych na tem możemy przerwać, ale nie zakończyć, gdyż każdy niemal zeszyt pism chemicznych dodaje jakieś nowe ogniwo do tego łańcucha syntez i reakcyj, którego końca wcale jeszcze nie widać.

Dr. J. Czajkowski.

Dział patentowy.

PATENTY ZAGRANICZNE.

Wytwarzanie celulozidu trudnopalnego.

Zapalność celulozidu daje się znacznie obniżyć przez wprowadzenie doń octanu celulozy. W tym celu do roztworu 40—50 *kg* kamfory w 50—60 *kg* rozpuszczalnika (alkoholu metylowego, etylowego lub acetonu) dodaje się 100 *kg* nitrocelulozy i pozostawia całość przez 24—48 godzin w spokoju. Do mieszaniny powyższej wprowadza się następnie 100 *kg* octanu celulozy, namoczonego poprzednio przez 24—48 godzin w alkoholu metylowym lub acetonie z domieszką nitrobenzolu i produkt przepuszcza przez ogrzane walce a wreszcie prasuje w bloki. St. G.

(Pat. ang. 4863, 2/III-1903. J. Schmerber i L. Morane w Paryżu).

Barwniki jedno-azowe, podatne do wytwarzania lak farbiarskich.

Przygotowanie pomienionych barwników polega na sprzęganiu diazo-związków, powstałych z kwasów o-toluidynosulfonowych ($-\text{CH}_3 : \text{NH}_2 : \text{SO}_3\text{H} = 1 : 2 : 4$ lub $-\text{CH}_3 : \text{NH}_2 : \text{SO}_3\text{H} = 1 : 2 : 5$) z fenyłometylopyrazolonem. Otrzymane barwniki dają z solami metali trwale na światło laki.

(Pat. niem. 152862, 18/VI-1903. Meister Lucius i Brüning). St. G.

Elektrolityczne wytwarzanie barwników azowych.

Podczas gdy wytwarzanie barwników azowych według powszechnie stosowanej metody złożone jest w praktyce z dwiema, kolejno po sobie następującymi czynnościami: a) dwuazowaniem danego aminu w roztworze kwaśnym i b) sprzęganiem produktu dwuazowania z odpowiednim związkiem aromatycznym, można na podstawie niniejszego patentu otrzymywać barwniki azowe kwaśne w jednej tylko operacji, jeżeli uciekniemy się do pomocy prądu elektrycznego. Gdy mianowicie roztwór azotynu poddamy elektrolizie i w sąsiedztwie anody umieścimy jaki amin aromatyczny, wtedy dążące do anody jony NO_2 dwuazują natychmiast spotkany amin.

¹⁾ Bull. d. l. soc. chim, 1904, t. XXXI, str. 14 i 16.



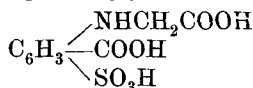
Powstałe stąd związki dwuazowe są wprawdzie nietrwałe w danych warunkach procesu i skłonne do szybkiego rozkładu, jeżeli jednak do płynu przy anodzie zostanie natychmiast dodany podatny do procesu sprzęgania związek, np. naftol i t. p., wtedy reakcja sprzęgania następuje wcześniej, zanimby związki diazowe mogły ulec rozkładowi. Najodpowiedniejszymi składnikami w procesie sprzęgania okazały się fenole i ich pochodne; aminy dają się użyć tylko wtedy, jeżeli zawierają jaką grupę kwaśną, np. sulfonową.

Przykład: 93 cz. aniliny, 348 cz. „soli R.” (dwusulfonian sodowy β -naftolu) i 69 cz. azotynu sodu, w roztworze w 700 cz. wody, elektrolizuje się w odpowiedniej wannie otoczonej przeponą, używając przytem mieszałki i stosując platynę, jako anodę; wannę anodową otacza roztwór ługu sodowego z tkwiącą w nim katodą niklową. Niezadługo po rozłożeniu się całego azotynu przerywa się elektrolizę i według znanych sposobów izoluje się z czerwonego płynu anodowego powstały barwnik—Pons 2 G. Temperatura reakcji wynosi 40—90°; gęstość prądu na 100 cm²—0,5 do 7,5 A.

(Pat. niem. 152 926, 16/VIII-1902. Boehringer i S-owie w Waldhof pod St. G.

Wytwarzanie błękitu indygowego.

W pat. niem. 143 141 (p. Chem. Pol. III, 785) znajduje się opis sposobu otrzymywania kwasu indygosulfonowego i indyga z kwasu fenyloglicynosulfokarbonowego,



Poszukiwania nowsze nad tym tematem wykazały, że zamiast z alkaliami grzającymi, daleko lepiej jest stapiać kwas fenyloglicynosulfokarbonowy z amidkiem sodowym. Mianowicie, w razie użycia amidku sodowego, odszczepienie grupy sulfonowej następuje w temp. znacznie niższej, niż w procesie dawniejszym, i już w 200—220° powstaje w rezultacie samo tylko indygo, pozbawione domieszki kwasu indygosulfonowego. Po ukończeniu reakcji stop wrzuca się do wody z lodem, poczem z roztworu strąca się błękit indygowy przez przepuszczanie strumienia powietrza.

(Pat. niem. 154 524, 4/VI-1902. Kalle i S-ka w Biebrich. St. G.

Wytwarzanie lak farbiarskich.

Laki czerwone, trwałe na działanie światła, przygotowuje się z barwnika, otrzymanego z dwuazowanego kwasu 1, 3, 8- α -naftylaminodwusulfonowego i β -naftolu, w sposób następujący: 10 kg 10%-wej pasty z wodzanu glinowego zawieszają się w 100 wody i do mieszaniny dodaje roztworu 6 kg wyżej wspomnianego barwnika w 500 kg wody; z powyższego płynu strąca się lakę 5%-wym roztworem chlorku baru, filtruje, przemywa wodą i suszy.

(Pat. franc. 341 867, 2/IV-04. Soc. anon. d. produits Frèd. Bayer & Com.).

Wytwarzanie nadkwasów organicznych.

Działając roztworem dwutlenku wodoru na bezwodniki kwasów organicznych dwuazadowych, można według brzmienia niniejszego patentu, otrzymywać odpowiednie nadkwas¹⁾. W ten sposób daje się, na przykład, wytworzyć z bezwodnika bursztynowego związek nadkwasowy w postaci łatwo w wodzie rozpuszczalnego bezbarwnego proszku krystalicznego, który wydziela jod z zakwaszonego roztworu jod-

¹⁾ Praca dotycząca działania dwutlenku wodoru na bezwodniki kwasowe organiczne, została ogłoszona przez właściciela patentu, A. Clovera i A. C. Houghtona w czasopiśmie American Chem. Journal 1904, 43 (p. Chem. Polski № 42, str. 830. (Przyp. ref.).



ku potasu. Związek ten rozkłada się powoli w roztworach wodnych na kwas bursztynowy i dwutlenek wodoru; zawiera on około 6,8% czynnego tlenu. Zarówno nadkwas organiczne dwuzasadowe w postaci stałej, zwłaszcza kwas nadbursztynowy, jak i ich roztwory, mają znaleźć zastosowanie, jako środki antyseptyczne.

(Pat. amer. 768561, 768563, 26/VIII-04. A. M. Clover, Ann-Arbor w St. Zjedn.).

St. G.

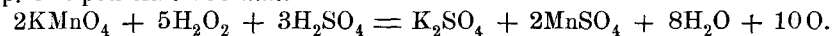
Przegląd literatury chemicznej.

Analiza wody utlenionej wedł. P. Sisleya ¹⁾.

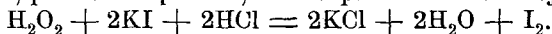
W pracowniach bielarskich nie używa się w tym celu metody objętościowej na zasadzie ilości tlenu wydzielonego; sposób ten zbyt jest kłopotliwy i pozostawia pewną wątpliwość co do całkowitego rozkładu wody utlenionej.

Natomiast w ciągłym sążyciu dwie następujące metody objętościowe.

Jedna polega na mianowaniu zapomocą roztworu nadmanganianu potasu 5,63 g w 1 l. Płynem tym mianujemy 10 cm³ roztworu wody utlenionej, rozcieńczonej 100 cm³ H₂O i zakwaszonej 4-a cm³ czystego H₂SO₄. Roztwór wody utlenionej przygotowuje się z 25 cm³ tejże wody i 250 cm³ zwykłej. Ilość cm³ nadmanganianu dolewano aż do zabarwienia różowego, odrazu odpowiada liczbie objętości tlenu o temp. 0° i pod ciśn. 760 mm:



Druga metoda jest jodometryczna. Do 10 cm³ powyższego roztworu wody utlenionej, rozcieńczonej 100 cm³ wody, dolewamy 10 cm³ roztworu 20%-go jodku potasu czystego i 2 cm³ również czystego HCl; po 10 minutach zobojętniamy zapomocą węglanu sodu kwaśnego i mianujemy jod $\frac{1}{10}$ normalnym podsiarczynem sodu, którego liczba użytych cm³, pomnożona przez 0,5594 odpowiada odrazu objętości tlenu:



Zdarzają się jednak zafałszowania wody utlenionej kwasem szczawiowym, w celu podwyższenia ilości cm³ nadmanganianu. Wystarcza wtedy zobojętnić amoniakiem wodę utlenioną, dodać nadmiaru kwasu octowego i roztworu chlorku wapniowego. W tych warunkach nie stracają się ani dwutlenek ani fosforan wapnia; w razie zaś obecności kwasu szczawiowego, otrzymujemy osad szczawianu wapnia.

Oznaczenie kwasu szczawiowego dokonane być może albo przez rozpuszczenie osadu, zebranego na filtrze, w rozcieńczonym kwasie solnym; albo też wprost przez wyżarzenie tegoż osadu.

Różnicę między liczbami objętości tlenu, uzyskanymi na drodze nadmanganianowej i jodometrycznej łatwo możemy przeliczyć na kwas szczawiowy, wiedząc, że 1 l tlenu odpowiada 11,22 g kryst. kwasu szczawiowego.

Obecność fluorków w dwutlenku sodu, otrzymywanym sposobem Hulina, komplikuje nieco metodę oznaczenia kwasu szczawiowego; oto przede wszystkim ustalić należy obecność fluorków dla uniknięcia pomyłek, pochodzących z pomieszania fluoru wapnia ze szczawianem wapnia. Po wyżarzeniu tego ostatniego resztę oblać należy rozcieńczonym kwasem octowym: fluorek wapnia pozostaje nierozpuszczony.

Poza temi domieszkami w handlowej wodzie utlenionej doszukiwać się można ciał mniej lub więcej szkodliwych dla bielarstwa. Ujemnie działają np. sole żelaza (wykrywa się za pom. rodanku potasu), sole barowe (za pom. H₂SO₄), glinika (za pom. amoniaku). Nie jest też pożądanym chlorek magnezu rzekomo ułatwiający bielenie. Natomiast często w wodzie utlenionej spotykane: krzemionka (zBaO₂), jako też chlorek

¹⁾ Revue gén. d. mat. color. 1901 str. 209, oraz r. 1904 str. 164.



i siarczan sodu, nie szkodzą bieleniu; jednakże obecność wymienionych soli w nadmiarze powoduje rozkład wody utlenionej.

Ostatnia jest zawsze cokolwiek kwaśna, wskutek obecności kwasu fosforowego i kwaśnego fosforanu sodu; związki te wpływają nawet dodatnio na trwałość produktu. Wreszcie znaleźć również można w wodzie utlenionej pewną ilość soli amoniakalnych, albowiem nadmiar kwasu wytwórcy zobojętniają amoniakiem.

Analiza trzech próbek wykazała skład następujący:

tlen % w obj.	10,00	10,8	10,4
kwasowość oblicz. na P_2O_5 w 1 litrze	1,77	1,03	0,93
pozostałość po wypar. do 100°	1,41	5,30	5,84
Na_2SO_4	0,52	2,15	1,82
$NaCl$	1,65	4,30	5,00
P_2O_5	0,53	0,18	0,10
SiO_2	0,28	0,35	0,21
Ilość znikoma, albo tylko ślady Al_2O_3 , NH_3 , Fe_2O_3 , MgO .			

igp.

Nowy sposób oznaczania twardości wody.

W oznaczeniach stopnia twardości wody czyli zawartości w niej soli wapiennych i magnezowych wielką są przeszkodą rozpuszczone węglany kwaśne. Legler radzi przeto postępować w sposób następujący, zależny zresztą od tego, czy się ma do czynienia z wodą miękką czy twardą. W pierwszym razie do odmierzonej ilości wody dolewa się nadmiaru HCl , płyn parujemy do suchości na kąpeli wodnej i resztę rozpuszczamy w wodzie. W drugim razie do wody dodajemy nadmiaru $\frac{1}{10}$ n. HCl , gotujemy dla usunięcia CO_2 i po oziębieniu zobojętniamy $\frac{1}{10}$ n. $NaOH$ w obecności jednej kropli wodnego roztworu oranżu metylowego.

Do obojętnych płynów wlewamy teraz pewną odmierzoną i nadmierną ilość roztworu z 90 g obojętnego szczawianu potasu, 8 g $NaOH$ wolnego od CO_2 i tyle wody, aby całość wynosiła litr. Płyn gotujemy teraz przez czas krótki, przyczem szczawian potasu strąca sole wapienne a $NaOH$ magnezowe w postaci $Mg(OH)_2$. Po oziębieniu płynu dopełniamy go do 100 cm^3 i odcedzamy go; do pewnej ilości filtratu dodajemy w nadmiarze $\frac{1}{10}$ n. H_2SO_4 lub HCl , płyn gotujemy i odmianowujemy nadmiar kwasu $\frac{1}{10}$ n. ługiem lub $Ba(OH)_2$ w obecności fenoloftaleiny lub kwasu rozolowego. Z rezultatu obliczamy ilość $NaOH$, jaka poszła na strącenie soli magnezowych a stąd znajdujemy zawartość w wodzie magnezu.

Inną odmierzoną również część filtratu zakwaszamy i po ogrzaniu mianujemy roztworem $KMnO_4$ i stąd obliczamy ilość wapna, zawartego w wodzie.

Jednocześnie dla skorygowania rezultatów wykonać trzeba ślepą próbę, biorąc do analizy czystą wodę destylowaną.

(Legler. Pharm. Centr. H. 45, str. 585).

a.

Dwutlenek sodu w bielarstwie.

Według przepisów i wskazań, rozpowszechnionych przez frankfurcką fabrykę „Natrium“ dwutlenek sodu znajduje szerokie zastosowanie w bielarstwie wełny, włókien mieszaných (półwełna, półjedwab), jedwabiu, filcu, słomy, rogu, kości słoniowej i t. p., wreszcie w niektórych wyjątkowych tkaninach bawełnianych, gdzie zachodzi obawa nadwężenia włókna przez chlorek bielący.

Materyał do bielenia przeznaczony, powinien być dokładnie wyczyszczony, wyprany w kąpeli mydlanej; wody do bielenia należy użyć możliwie bardzo zimnej, ciepła bowiem powoduje przedwczesne wydzielenie się tlenu.

Kąpiel do bielenia wełny i półwełny wagi 100 kg zawiera na 1500 l wody zimnej (licząc w to wodę wsiąkniętą do materyału podczas prania), 9,9 kg kwasu siar-



czanego 66° Bé i 7,5 kg, dwutlenku sodu, którego dodajemy powoli, mieszając ustawicznie.

Dla welny odpowiednia jest kąpiel obojętna; półwełna zaś wymaga domieszki amoniaku, aż do lekkiego zaniebieszczenia lakmusa czerwonego.

Po wprowadzeniu materiału, ogrzewamy kąpiel parą, powoli, aż do 50° C. w przeciągu 1 godz.; poczem dostęp pary przerywamy i pozostawiamy materiał przez drugą godzinę; wreszcie kąpiel ponownie ogrzewamy, tym razem do 80° C.; po 3-ch godzinach operacja jest ukończona, a materiał wychodzi dostatecznie wybielony. Należy tylko dokładnie go wyżąć, spuszczać płyn wyciśnięty z powrotem do kadzi, następnie przepuścić przez kąpiel z 750 l wody i 450 cm³ kwasu siarczanego i wreszcie dokładnie wypłókać, dla usunięcia śladów kwasu.

Czynnością dodatkową jest niebieszczenie materiału indygiem, błękitem lub fioletem anilinowym, w razie, gdy materiał ma pozostać biały.

(Broszura fabr. elektrochem. „Natrium“).

igb.

Korespondencya.

Łódź, 24 października 1904 r.

Zarząd Sekcyi Technicznej dokłada wszelkich starań, aby zbudzić członków swoich z letargu obojętności. Na jednym z ostatnich posiedzeń wybrano komisję odczytową, która, stosownie do składu członków, starać się powinna o odczyty z różnych dziedzin techniki, za wyjątkiem chemicznej, ponieważ tę ostatnią reprezentuje dziś już samoistnie żyjący oddział chemiczny tejże Sekcyi. Zdaje się, że to poskutkowało. Zapewniono już sporo bardzo ciekawych i interesujących tematów. Jednym z takich był odczyt, wygłoszony przez p. inż. Siennickiego z Warszawy, na ostatniem posiedzeniu Sekcyi Technicznej w dn. 21 b. m. „o oczyszczaniu wód ściekowych fabrycznych systemem Schlichtera“. Zgromadził on w lokalu bardzo pokaźny zastęp członków, którzy z zaciekawieniem zaznajamiali się z nowym tym systemem, umożliwiającym oczyszczanie wszelkiego rodzaju wód ściekowych, nie tylko fabrycznych, ale i miejskich. Koszty oczyszczania tym sposobem są bardzo nieznaczne, wynoszą bowiem średnio $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ kop. od metra sześciennego wody. Instalacja sama również nie jest droga. Tow. akc. Heinzla i Kunitzera w Widzowie (Łódź) zastosowało u siebie oczyszczanie wody kondensacyjnej wyżej wspomnianym sposobem Schlichtera i wody tej używa do bielnika. Wspomniane towarzystwo pozwoliło instalację tę ob ej rzeć członkom Sekcyi, którzy następnego dnia po odczycie znaleźli się we wspomnianej fabryce, gdzie objaśnień udzielali pp. Siennicki oraz inżynier fabryki Żeleziński.

„Stowarzyszenie majstrów fabrycznych“ w Łodzi ożywia się również, dzięki zabiegom kilku ruchliwych bardzo członków. Sformowali oni między sobą również komisję odczytową i podzielili członków na grupy: tkacką, przędzalniczą, mechaniczno-techniczną i farbiarską. Świeżo sformowane grupy odbyły już pierwsze posiedzenia, na których tematem do rozpraw był w każdej grupie przedmiot specjalny. Wczoraj właśnie odbyło się pierwsze posiedzenie nowoutworzonej „grupy farbiarskiej“, na którem zaproszony przez zarząd tego Stowarzyszenia p. inż. E. Krasuski miał odczyt „o stosowaniu barwników siarkowych w farbiarniach bawełnianych“. E. K.



BIBLIOGRAFIA.

- UHLIG E. C. Chemical analysis for glassmakers. Pittsburg. 1904. Dol. 5.
 RAUTER G. Anorganisch-chemische Industrie. Lipsk. 1904. Göschel.
 SCHMIDT O. Metalloide. Lipsk. 1904. Göschel.
 TRAUBE J. Grundriss d. physikalischen Chemie. Stuttgart. 1904. F. Enke.
 SCHOPPE T. Die Gasglühlichtbeleuchtung u. d. verwandten Beleuchtungsarten. Lipsk. 1904. C. Scholtze. Tk. 2,40.
 RASCH H. Die Zündungen durch verdichteten Sauerstoff u. d. Explosionsgefahr d. Stickoxyduls. Weimar. 1904. C. Steinert. Mk. 1,80.

Wiadomości bieżące.

Wydóz żelaza z państwa ross. do Austro-Węgier. Inż. Wolski w „Torg prom. gaz“, zastanawia się nad możliwością wywozu żelaza łanego i stali zwłaszcza z południa państwa ross. do Austro-Węgier. Głównym powodem do podjęcia w tym kierunku starań jest zlanie się dwu wielkich zakładów hutniczo-przemysłowych „Prager Eisenindustrie-Gesellschaft“ i „Böhmische Montangesellschaft“. W ten sposób w Austro-Węgrzech główna produkcja żelaza skoncentrowana głównie będzie w trzech towarzystwach: na północy „Towarzystwo do wyrobu żelaza w Pradze“, na południu „Towarz. alpejskie górniczo-hutnicze“ i na Węgrzech „Mura-murańskie towarzystwo do produkcji żelaza“. Spodziewać się więc można znacniejszego podwyższenia cen, tembardziej, że wszystkie te trzy towarzystwa są zarówno ze sobą, jak i z innemi drobniejszemi firmami w porozumieniu. Inż. Wolski głównie zwraca uwagę na wwóz z południa od strony Dunaju, gdzie konkurencja niemiecka jest słabsza. Cło wwozowe do Austrii jest dość wysokie: od surowego żelaza i stali 30 koron z tony metr. (czyli ok. 20 kop. od puda); niefasonowane żelazo i stal walcowane 50 koron (ok. 32,5 kop. od puda), fasonowane 60 koron (ok. 40). W roku 1903 przywieziono surowego i starego żelastwa 46563 t, a wyrobów żelaznych i stalowych 14305 t.

Przemysł gorzelniczy w Kr. Pol. w pierwszej połowie r. b. Ilość czynnych od początku roku gorzelni, równała się 355 czyli stała na tym samym poziomie co i w roku zeszłym: 357. Natomiast ilość spirytu-

su surowego wyprodukowano tylko 6865961 wiader 40^o, gdyż w r. zeszłym 7033029. Różnica jest dosyć duża i równa się 167068 wiader czyli około 2,5%. Najwięcej gorzelnii bo 62 mieści się w gub. warszawskiej, następnie w lubelskiej: 57, w siedleckiej 56, kaliskiej 44, piotrkowskiej 38, radomskiej 28, kieleckiej 24, łomżyńskiej 22, suwalskiej 13 i płockiej 12.

Fabryka mleka w proszku, którą buduje w Rypinie p. A. Chełmicki z Okalewa, zostanie jak donoszą „Echa płockie“ i włościańskie, niezadługo w ruch puszczona. Maszyny potrzebne są już sprowadzone.

Sprzedaż fabryki. W dn. 18 paźdz. r. b. odbywa się sprzedaż przez licytację zakładów fabrycznych tow. akc. G. Lorentza, w poszukiwaniu długu hipotecznego. Fabryka (przędzalnia i tkalnia) mieści się na rogu ulic Widzewskiej i Milionowej w Łodzi i składa się z 19 budynków, rozrzuconych na 11 morgach przestrzeni. Dług hipoteczny wynosił 1998705 rubli. Licytacja rozpoczęła się od szacunku oficjalnego 60000 rb. Fabrykę kupiła firma Hugo Wulfson za 202900 rb.

Węglík wapnia. Pozwolono pani O. P. von Laiming lub założonemu przez nią towarzystwu na wwóz z zagranicy 30 000 pudów węglika wapnia za opłatą połowy cła t. j. 1 rb. 12 $\frac{1}{2}$ kop. od puda z warunkiem aby wniesiona została tytułem kaucyi druga połowa przynależnego cła i z warunkiem, aby w ciągu roku zbudowana była fabryka do wyrobu węglika wapnia z roczną produkcją conajmniej na 60 000 pudów, w przeciwnym, bowiem razie kaucya obrocona zostaje na opłacenie reszty cła.

TREŚĆ: Teorya i praktyka otrzymywania kw. siarczanego na drodze kontaktowej, p. d-ra Józefa Gruszkiewicza. — Związki magnezoorganiczne i ich zastosowanie w syntezie ciał organicznych (dok.), p. d-ra J. Czajkowskiego. — Dział patentowy. — Przegląd literatury. — Korespondencya. — Wiadomości bieżące.

Wydawca J. Leski

Redaktor Br. Znatowicz

Дозволено Цензурою. Варшана 19 Октября 1904 г.

Друк Кубишевського і Врогновського

