

CHEMIK POLSKI

CZASOPISMO

POŚWIĘCONE WSZYSTKIM GAŁĘZIOM CHEMII
TEORETYCZNEJ I STOSOWANEJ

Nr 50.

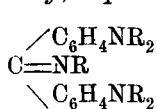
14 (1) grudnia 1904 r.

Rok IV

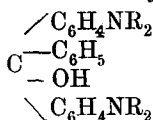
Przyczynek do znajomości barwników zasadowych szeregu dwu i trójfenylometanu.

Przez J. Brauna z Getyngi.

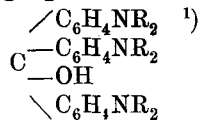
W dziedzinie barwników, dających się sprowadzić do typu dwu i trójfenylometanu z dwiema lub trzema grupami amidowymi (szereg auraminy, zieleni malachitowej i rozaniliny), istnieje, pomimo licznych i mozolnych bardzo, przedsięwziętych rozmaitemi czasy badań, cały jeszcze szereg kwestyj, domagających się bliższego wyjaśnienia. Za jedną z ważniejszych uważać należy określenie znaczenia, jakie posiadają znajdujące się w pierścieniach benzolowych grupy amidowe, w sprawie tworzenia się soli, t. j. właściwych barwników z bezbarwnych, odpowiadających tym solom zasad. Wtedy, kiedy budowę tych ostatnich uważać można za ustaloną zupełnie i następujące trzy wzory, odpowiadające zasadom trzech wymienionych grup barwnikowych



zasada auraminy

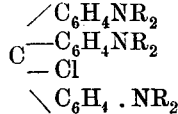
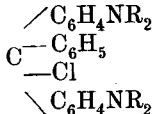
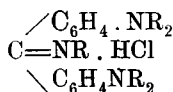


zasada zieleni malachitowej



zasada pararozaniliny

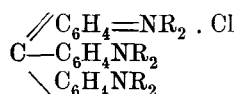
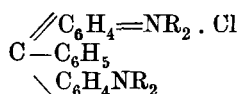
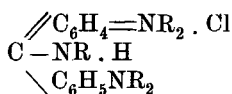
zadanie czynią wszelkim od nich wymaganiom, nie posiadamy jeszcze pewności, czy pod działaniem kwasów (np. HCl) w zasadach tych jedynie tylko grupy (OH i NR), znajdujące się przy węglu metanowym, ulegają modyfikacji:



czy też, co jest uważane za daleko prawdopodobniejsze, i aromatyczne grupy amidowe zostają wciągnięte do reakcyi w ten sposób, że azot w jednej z nich łączy się z resztą kwasową, a odpowiedni pierścień benzolowy przyjmuje budowę chinonową:

¹⁾ R = wodór lub alkil.

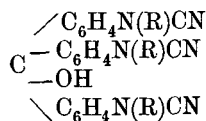
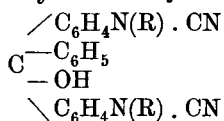
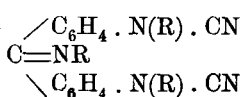




W ciągu ubiegłego roku przedsięwzięłem szereg doświadczeń, mających na celu rozstrzygnięcie tej kwestyi spornej, przyczem za punkt wyjścia wzięłem następujące proste założenie: przyjmując budowę chinonową soli, przyjmujemy tem samem, że azot w jednej z grup amidowych ze stanu trójwartościowego, w jakim się znajduje w zasadzie, przechodzi do stanu pięciwartościowego; podług teoryi pierwszej natomiast nie zmienia on swej trójwartościowości.

Słuszność jednej lub drugiej teoryi można zapewne wykazać, zmieniając w zasadach grupy amidowe w ten sposób, aby azot stracił w nich wartości zasadowe, a więc i zdolność do powiększenia swej wartościowości. Jeżeli zmienne w ten sposób związki w zachowaniu się swem względem kwasów zasadniczo różnić się będą od pierwotnych zasad barwnikowych, to z tego należy wyprowadzić wniosek, że w tych ostatnich grupy amidowe biorą udział w tworzeniu się soli; i naodwrot, współdziałanie tych grup uważać należy za nieprawdopodobne, jeżeli w zachowaniu się względem kwasów nie będzie można zauważyć różnicy.

Naszkicowana tu w formie ogólnej myśl dałaby się urzeczywistnić w sposób rozmaity: w związkach np., zawierających niealkilowane grupy NH_2 , przez benzoilowanie tych ostatnich, przez wprowadzenie grupy sulfobenzolowej $\text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ i t. d. W przeprowadzonych dotychczas doświadczeniach wybrałem metodę inną, biorąc za punkt wyjścia nie zasady pierwszorzędowe z grupami NH_2 , lecz trwalsze od nich trzeciorzędowe z grupami NR_2 , i poddając je reakcyi z bromkiem cyanu. Jak lat temu kilka wykazałem ¹⁾, zasady trzeciorzędowe R_3N pod wpływem bromku cyanu wymieniają jeden z alkilów na grupę cyanową, tworząc cyanoamidy $\text{R}_2 \cdot \text{N} \cdot \text{CN}$, pozbawione własności zasadowych. Należało się więc spodziewać, że tą drogą z trzeciorzędowych zasad barwnikowych uda się otrzymać związki:



analogiczne zupełnie pod względem budowy z pierwotnymi zasadami, różniące się od nich natomiast co do funkcji i charakteru azotu.

W dwu rozdziałach następujących daję krótki opis spostrzeżeń, зробionych podczas stosowania tej reakcyi do zieleni malachitowej (wspólnie z p. E. Röverem) i auraminy (wspólnie z p. E. Kayserem), odsyłając czytelnika po szczegóły do dwu, w innym miejscu drukowanych, rozpraw obszerniejszych ²⁾.

¹⁾ Chemik Polski, tom II, str. 528.

²⁾ Ber. **37**, 633 i 2670. Za współudział w opracowaniu niniejszego szkicu skróconego wyrażam szczerą wdzięczność p. Zieńkowskiemu.

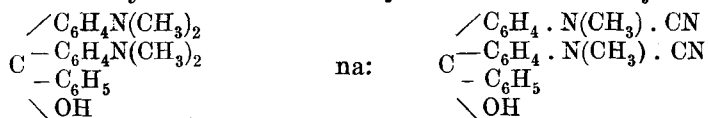


Zieleń malachitowa.

Budowa chinonowa barwników zasadowych trójfenylometanowych; do których należy zieleń malachitowa, uzasadniona, jak wiadomo przez E. i O. Fiszserów, Dobnera i Nietzkiego, odrzucona została w dziewiątym dziesiątku lat wieku zeszłego przez Rosenstiehlą, który mniemał, że tworzenie się soli barwnikowych najlepiej można wytłumaczyć, przyjmując zamianę grupy wodorotlenowej przy węglu metanowym na resztę kwasową. Wprawdzie nieprawdopodobieństwo tego tłumaczenia od początku było wielkie, wprawdzie badania późniejsze Hantscha i Miolatiego wykazały jego błędność, jednakowoż lata ostatnie znowu wydobyły na wierzch ciekawy materiał doświadczalny z innej zupełnie wzięty dziedziny, a jednak zniewalający do ponownego zwrócenia uwagi na wzory Rosenstiehla. Były to doświadczenia Baeyera nad trójfenylokarbinolem i jego własnościami zasadowymi. Po części posługując się obserwacjami dawniejszemi, po części robiąc nowe, Baeyer skonstatował, że trójfenylokarbinol, posiadający bardziej ruchliwą grupę wodorotlenową, niż inne alkohole, może także tworzyć z kwasami sole -- drogą wymiany grupy wodorotlenowej na resztę kwasową. Sole te, wprawdzie bardzo nietrwałe ale możliwe do zbadania, w przeciwieństwie do bezbarwnego trójfenylokarbinolu są mocno zabarwione. Słabą zasadowość trójfenylokarbinolu można wzmocnić, wprowadzając pewne grupy (np. metoksyłowe) do pierścieni benzolowych.

Dla teorii budowy soli barwnikowych badania Baeyerowskie miały znaczenie następujące: jeżeli trójfenylokarbinol rzeczywiście jest słabą zasadą, jeżeli zasadowość jego przez wprowadzenie pewnych grup do pierścieni aromatycznych wzrosnąć może, to czyż nie jest możliwe, aby wprowadzenie grup amidowych do tego stopnia wzmocniło zasadowość związku, że będzie on w stanie tworzyć te trwałe, charakterystycznie zabarwione sole, jakimi są pochodzące od niego barwniki. Kwestya więc, napozór już pogrzebana, na nowo powołana została do życia.

Zgodnie z planem, powyżej wytkniętym, zamiarem moim było przez działanie bromku cyanu zamienić zasadę zieleni malachitowej:



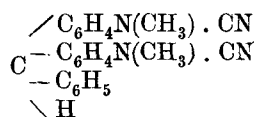
i oba te związki porównać ze sobą. Drogą prostą nie udało się osiągnąć celu: pod wpływem bromku cyanu zasada zieleni malachitowej rozkłada się, tworząc związki, nie nadające się do badania. Natomiast drogą trochę dłuższą zdołałem dotrzeć do celu.

Leuko-zasada

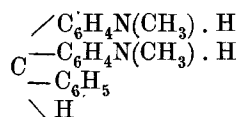
(prawdopodobnie wskutek nieobecności grupy wodorotlenowej) daje z bromkiem cyanu reakcyę zupełnie normalną; wprowadzając bromek cyanu do stopionej leuko-zasady i przemyskując produkt reakcyi kwasem rozcieńczonym otrzymuje się w dobrej wydajności białe ciało krystaliczne o p. t. 163°, nie-



rozpuszczalne w kwasach i różniące się od leuko-zasady obecnością dwu grup cyanowych na miejscu dwu grup metylowych. Że ciało to posiada oczekiwany wzór:

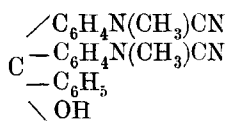


wypływa stąd, że przez zmydlenie daje zasadę: w której, jak to wykazało badanie pochodnych, każdy z atomów azotu połączony jest i z wodorem i z grupą metylową.

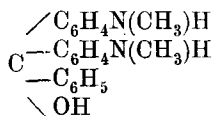
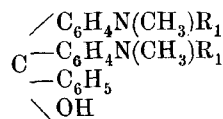
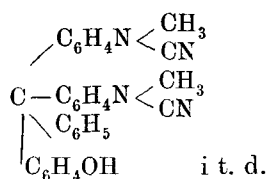


Pochodna cyanowa leuko-zasady zachowuje się względem kwasów obojętnie; ze stężonym kwasem siarczanym i z octem lodowatym, w których się rozpuszcza, zabarwienia żadnego nie daje.

Przez utlenienie, najlepiej nadmanganianem potasu w roztworze acetonowym, wodór przy węglu metanowym zamienić się daje na wodorotlen; tą drogą dotrzeć można do związku, którego wprost z zasady zieleni malachitowej nie można było otrzymać. Zasada cyanowana posiada własności następujące: topi się w 168°, względem kwasów rozcieńczonych zachowuje się obojętnie, w stężonych natomiast rozpuszcza się z przepyszcznym zabarwieniem: w kwasie solnym i siarczanym z kolorem jaskrawo czerwonym, w octowym z barwą ciemno-fioletową. Przez dodanie wody następuje hydroliza i bezbarwna zasada cyanowana zostaje strącona. Ta ostatnia posiada więc także własności słabo zasadowe, jak zbadane przez Baeyera związki z grupy trójfenylokarbinolowej.



Podobnie i grupa wodorotlenowa bardzo jest ruchliwa: przez odtlenianie można z łatwością otrzymać cyanową leuko-zasadę, przez kondensację z fenolem-pochodną czterofenylometanu: Podobne słabo zasadowe własności, jak cyanowa zasada zieleni malachitowej, posiada i cały szereg związków o wzorze ogólnym: w których R_1 oznacza rodnik o takim samym odjemnym charakterze, jak i grupa cyanowa, i w których azot nie posiada zatem także własności zasadowych. Do ciał tych dojść można w dwu fazach; zmydlając związek cyanowy, otrzymujemy dwumetylowaną zasadę: niższy homologon zieleni malachitowej nie otrzymamy jeszcze dotychczas, wielce zbliżony do zieleni we własnościach; działając wreszcie na tę dru-

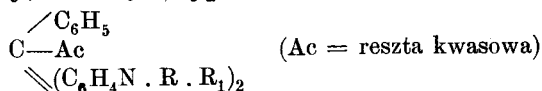


gorzędową zasadę związkami takimi jak: NOOH , $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$, $\text{S} : \text{C} : \text{NC}_6\text{H}_5$ i t. p., wprowadzamy na miejsce wodoru grupy: NO , CH_3CO i t. p. Wszystkie te związki ze stężonymi kwasami tworzą na czerwono lub fioletowo zabarwione sole, które pod wpływem wody ulegają hydrolizie.



Z doświadczeń tych wypływa wniosek następujący: pomiędzy związkami, gdzie R oznacza wodór lub metyl, a azot posiada własności zasadowe, oraz związkami, gdzie R_1 oznacza CN, NO i t. d., a azot nie posiada własności zasadowych, istnieje taka sama różnica, jaką możemy zauważyć między mocnymi a słabymi zasadami. Związki typu drugiego zawdzięczają słabą swoją zasadowość niewątpliwie obecności kompleksu trójfenylometanowego i sole, które one tworzą, powstają, tak jak to ma miejsce w związkach Baeyera, jedynie na skutek współdziału grupy wodorotlenowej. Uważać to można za prawdopodobne, prawie pewne.

Teraz następuje pytanie, czy związki pierwszego typu zawdzięczają swój wybitnie zasadowy charakter tylko wprowadzeniu do cząsteczki grup amidowych, czy też ich zasadowość polega właśnie na tem, że te grupy amidowe, zawierające azot zdolny do zwiększania swej wartościowości, biorą bezpośredni udział w reakcyi z kwasami. To ostatnie bez kwestyi wydaje się prawdopodobniejszem, szczególnie jeżeli zwrócimy uwagę na fakt następujący. Zauważyliśmy, że związki typu drugiego:

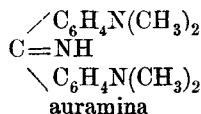
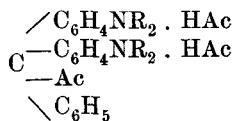
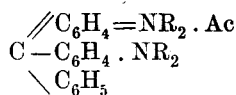
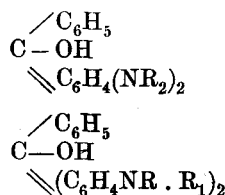


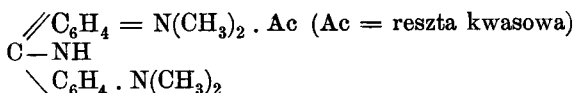
bez względu na skład R_1 , posiadają charakterystyczne zabarwienie czerwone. Jeżeliby więc sole typu pierwszego, do którego w danym przypadku należy zieleń malachitowa, posiadały tę samą budowę, to powinnyby one wykazywać to samo zabarwienie. Tymczasem zieleń malachitowa jest zielona i dopiero pod wpływem nadmiaru stężonego kwasu nabiera koloru czerwonego. Dlatego też jest rzeczą prawdopodobniejszą, że sole typu pierwszego posiadają inną budowę, niż sole typu drugiego, a wtedy budowa ich najlepiej może być wyrażona w postaci przyjętego przeważnie wzoru chinonowego:

Co zaś do zabarwienia czerwonego tych soli wobec nadmiaru kwasu, to można przypuścić, że przez proste dołączenie kwasu powstają tu bezpośrednie pochodne trójfenylokarbinolu i jako takie okazują charakterystyczną barwę czerwoną.

Auramina.

Tworzenie się soli z auraminy, tłumaczone było dotychczas w dwojaki sposób: podczas gdy Stock, zwracając uwagę na silne bardzo zabarwienie tych soli w przeciwieństwie do bezbarwności samej zasady, uważał powstawanie wzoru chinonowego podczas przyłączania się kwasów za najlepiej tłumaczące reakcyę:



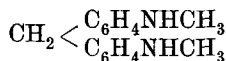
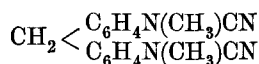
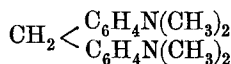
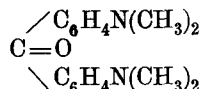
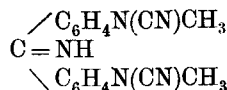
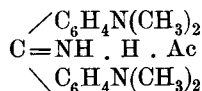
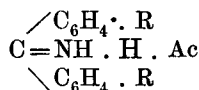
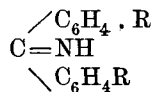


natomiast Graebe hipotezę tę odrzuca, opierając się głównie na spostrzeżeniu, że iminy niektórych innych benzofenonów: bez grup amidowych w pierścieniach aromatycznych zarówno same posiadają słabo żółty kolor, jak i tworzą słabo zabarwione żółte sole. Tym ostatnim, dla których następujący wzór: wydaje się jedynie możliwym, odpowiadać według niego muszą i sole auraminowe. Wykazanie słuszności jednego lub drugiego wzoru wydało mi się możliwem drogą syntezy ciała; w którym grupy amidowe straciły pierwotny charakter zasadowy, a zatem i pierścienie benzolowe utraciły zdolność do przejścia w stan chinonowy: większe lub mniejsze podobieństwo takiego ciała do auraminy, a przedewszystkiem podobieństwo zabarwienia ich soli, powinnyby przemówić, albo na korzyść wzoru Graebego albo wzoru Stocka.

Aczkolwiek syntezy tego związku cyanowego nie zdołałem w zupełności dotychczas uskuteczyć, jednakowoż w czasie prób przedsięwziętych w tym kierunku zebrałem nieco danych, przemawiających, o ile się zdaje, za tem że prostszy sam przez się wzór Graebego tłumaczy najzupełniej wystarczająco budowę soli auraminowych.

Auraminy samej przez działanie bromku cyanu nie można przeprowadzić w związek cyanowy; otrzymuje się substancję nie dającą się oczyścić. To samo odnosi się do odpowiadającego auraminie ketonu Michlerowskiego, który z bromkiem cyanu daje reakcję dopiero w wysokiej temperaturze i w sposób jeszcze bliżej niewyświetlony. Dla przeprowadzenia zamierzonej syntezy należało się więc zwrócić do związku podstawowego całej tej grupy pochodnych dwufenylometanu—do czterometylodwuaminodwufenylometanu. Zasada ta w warunkach podobnych, jak leukozasada zieleni malachitowej nadzwyczaj łatwo ulega działaniu bromku cyanu: otrzymuje się w dobrej wydajności związek cyanowy: białe ciało krystaliczne, topiące się w 155°, w kwasach nierozpuszczalne i łatwo dające się oczyścić. Że w związku tym każdy z atomów azotu połączony jest z grupą cyanową, wypływa stąd, że przez zmydlenie daje on zasadę; która, jak wykazało badanie pochodnych, zawiera dwie drugorzędowe grupy aminowe.

Przez utlenienie, najlepiej kwasem chromowym, grupę metylenową



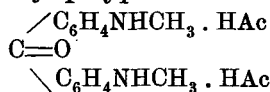
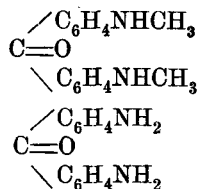
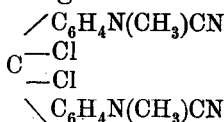
w związku cyanowym łatwo można zamienić na grupę karbonilową, otrzymując w ten sposób keton cyanowany: $\text{CO} < \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CC}_3)\text{CN} \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)\text{CN} \end{matrix}$, którego, jak już wspomniałem, niepodobna było otrzymać wprost z ketonu Michlerowskiego. Ciałem to, topiące się w wysokiej (w 236°) temperaturze, odznacza się nadzwyczaj trudną rozpuszczalnością w większości rozpuszczalników organicznych.

Próby zamiany grupy ketonowej na iminową (przez stopienie z chlorkiem cynku i chlorkiem amonu, przez ogrzanie z siarką w atmosferze amoniakalnej i t. d.) dotychczas, pomimo mozołnych bardzo doświadczeń, nie dały zupełnie zadowalającego rezultatu; grupa iminowa w warunkach tych wprawdzie przyłącza się do związku, jednocześnie jednak następuje częściowy rozkład, tak, że nie zdołałem wydzielić czystego produktu reakcji, a tylko najzupełniej czysty produkt dla rozwiązania kwestyi mógł mieć wartość. Zamiana tlenu na chlor: i następnie kondensacya z amoniakiem też nie dały rezultatów zadowalających.

Ciekawe natomiast spostrzeżenie udało mi się zrobić podczas zmydlenia grup cyanowych: otrzymuje się w normalny zupełnie sposób zasadę drugorzędową; wtedy jednak, kiedy dwuamidobenzofenon: i keton Michlera są bezbarwne, ciało to, stojące pośrodku między niemi, odznacza się wybitnie żółtem zabarwieniem, a sole, jakie tworzy z kwasami, posiadają ten sam jaskrawo żółty kolor, to i sole auraminowe. Przez wprowadzenie grupy acetylowej, benzoilowej i t. d. zabarwienie znika.

Solom dwumetylodwuamidobenzofenonu musimy przypisać wzór ten sam, co np. solom ketonu Michlerowskiego, a więc:

Z tego zatem wynika, że kompleks dwufenylometanowy, jako taki, w pewnych warunkach może wykazywać nie tylko słabo żółte zabarwienie, jak to widzimy w iminach benzofenonów Graebego, ale i bardzo mocne; że zatem sole auraminowe, jeżeli im przypisujemy wzór, proponowany przez Graebego, nie będą stanowiły, ze względu na swoje zabarwienie, anomalii żadnej i że zatem najsilniejszy argument, jaki przemawiał dotychczas za ich budową chinonową, tem samem upada.



Przyczynek do badań nad wytwarzaniem bezwodnika siarkowego na drodze katalitycznej.

Przed dwu z górą laty G. Lunge i G. P. Pollitt ogłosili (Z. f. ang. Chem. 1105, r. 1902) wyniki swych badań laboratoryjnych nad reakcją $\text{SO}_2 + \text{O} = \text{SO}_3$ pod katalitycznym wpływem tlenku żelazowego. Badania te miały na celu określenie warunków



ków najdogodniejszych dla przebiegu powyższej reakcji, a poszczególne dotyczyły wpływu:

- 1) stopnia rozcieńczenia bezwodnika siarkawego przez powietrze;
- 2) wilgoci gazów lub tlenku żelazowego;
- 3) szybkości prądu gazów;
- 4) temperatury;
- 5) własności fizycznych tlenku żelazowego;
- 6) domieszek do masy kontaktowej tlenku miedziowego i trójtlenku arsenu.

Długi szereg podjętych doświadczeń doprowadził wymienionych autorów do następujących wniosków:

1) reakcja $\text{SO}_2 + \text{O} = \text{SO}_3$ daje najlepsze wyniki, t. j. najwyższą wydajność bezwodnika siarkowego, jeżeli przepuszczana przez rozżarzony tlenek żelazowy mieszanina gazów z powietrzem zawiera od 2 do 12% SO_2 ; powyżej 12% SO_2 w gazach wydajność zmniejsza się szybko;

2) wilgoć bądź w gazach, bądź w masie kontaktowej wywiera wpływ nadzwyczaj ujemny;

3) szybkość prądu gazów w granicach od 8 do 36 cm na minutę nie wpływa na przebieg reakcji;

4) optimum temperatury w razie użycia czystego tlenku żelazowego, jako masy kontaktowej, wynosi 600—620°;

5) własności fizyczne tlenku żelazowego wywierają znaczny wpływ na reakcję; kwestya ta jednak nie była należycie wysświetlona;

6) domieszka tlenku miedziowego (3,1% Cu) lub trójtlenku arsenu (2,75% As) do tlenku żelazowego znacznie podwyższa wydajność trójtlenku siarki.

Sprawdzeniem powyższych wyników zajęli się G. Lunge i K. Reinhardt (Z. f. ang. Chem. r. 1904, str. 1041). Doświadczenia ich, przeprowadzone z uwzględnieniem ścisłej kontroli, w warunkach możliwie zbliżonych do warunków otrzymywania bezwodnika siarkowego na drodze technicznej, zasługują na bliższe poznanie.

Mieszaninę dwutlenku siarki z powietrzem atmosferycznym (około 4% na obj. SO_2) badacze otrzymywali w sposób następujący: powietrze, przepuszczane przez gazometr i dokładny zegar gazowy, wprowadzano do butelki, zawierającej kwas siarczany stężony, a stąd do trójramiennej rury szklanej. Do drugiego ramienia tejże rury doprowadzano bezwodnik siarkowy. Trzecie ramię łączono z naczyniem, wypełnionym perełkami szklanymi, skąd zmieszane już gazy przechodziły do rury spalań ze szkła jenajskiego, zawierającej masę kontaktową. Prądu dwutlenku siarki, regulowanego zapomocą dwu kranów, dostarczała bomba z ciekłym SO_2 . Ramiona trójkątowej rury, połączone z butelkami, zawierającymi kwas siarczany, miały wymiary identyczne, można więc było w znacznym przybliżeniu ocenić i odpowiednio zregulować skład procentowy mieszaniny gazów, obliczając ilość pęcherzyków dwutlenku siarki i powietrza, przechodzących przez kwas siarczany. Zresztą średni skład mieszaniny oznaczano jaknajściślej po każdorazowym doświadczeniu, obliczając całkowicie użyty bezwodnik siarkawy (patrz niżej) i odczytując notowaną na zegarze gazowym ilość przepuszczanego przezeń powietrza. Po przejściu przez rurę spalań z masą kontaktową, gazy dążyły do przyrządu absorbującego, złożonego z butelki, napełnionej $50 \text{ cm}^3 \frac{1}{10}$ n. roztworu jodu, rury o 10 kulkach, zawierającej 25 cm^3 tegoż roztworu i wreszcie z butelki, mieszczącej czystą wodę, która zatrzymywała jod, porywany przez prąd gazów.

Wszystek dwu i trójtlenek siarki pozostawał w roztworze, jako kwas siarczany, SO_2 bowiem utleniał się kosztem jodu. Mianowanie nadmiaru $\text{J} \frac{1}{10}$ n. tiosiarczanem sodowym pozwalało oznaczać ilość bezwodnika siarkawego, nieutlenionego po przejściu przez masę kontaktową, a strącanie chlorkiem barowym—całkowity trójtlenek siarki.



Proste te operacye w połączeniu z odczytaniem na zegarze gazowym objętości powietrza wykazywały dokładnie i średni skład gazów, przechodzących przez masę kontaktową i procent utlenianego bezwodnika siarkawego po przejściu przez masę.

Do ogrzewania masy kontaktowej użyty był oporowy piec elektryczny poziomy W. C. Heraeusa, w którym włączone w obieg prądu wielki ($2,3 \Omega$) i mały ($2/_{10} \Omega$) oporniki pozwalały zmieniać i ściśle regulować natężenie prądu, oznaczane przez dołączony amperometr, a tem samem otrzymywać żadaną temperaturę. Piec ten sprawdzano wielokrotnie zapomocą specjalnie przygotowanego przez Heraeusa pyrometru le Chatelliera, obsadzanego w porcelanowej rurze pieca w taki sam sposób, w jaki następnie umieszczano w niej rurę z masą kontaktową.

Jednocześnie zbadano temperaturę różnych miejsc wnętrza rury porcelanowej pieca i wykazano, że na przestrzeni 10 cm na prawo i na lewo od środka rury temperatura jest stała.

510°	528°	530°	528°	510°
5 cm		10 cm	10 cm	5 cm

Z tej racyi warstwie masy kontaktowej, używanej do doświadczeń, nadawano ściśle długość 20 cm i umieszczano ją dokładnie pośrodku rury.

A) Doświadczenia z czystym tlenkiem żelazowym.

Lunge i Pollitt stwierdzili szkodliwy wpływ nawet śladów wilgoci na przebieg reakcji $\text{SO}_2 + \text{O} = \text{SO}_3$, natomiast E. J. Russel i Norman Smith (J. Chem. Soc. 1900, 340) wykazali, że absolutne usunięcie wilgoci przez traktowanie gazów bewodnikiem fosforowym zupełnie niszczy wpływ katalityczny nie tylko rozmaitych tlenków metalicznych, a więc i tlenku żelazowego, lecz nawet platyny. Usunięcie tej sprzeczności było pierwszym zadaniem Lungego i Reinhardta.

W celu zupełnego osuszenia mieszaniny dwutlenku siarki i powietrza autorowie przepuszczali je, jak zwykle, przez stężony kwas siarczany, a następnie przez szklaną węzownicę dwucentymetrowej średnicy, 80 cm długą, wypełnioną świeżym pięciotlenkiem fosforu i złączoną bezpośrednio z inną, zawierającą jako masę kontaktową 30 g przepalców pirytu z Agzas-Tenidas, ułożonych w warstwę 20 cm długości. Węzownica z bewodnikiem fosforowym mogła być z wielką łatwością usuwana i ponownie łączona.

Doświadczenie rozpoczęto bez rury z pięciotlenkiem fosforu.

Tab. I.	Temperatura	Średni % SO_2 w gazach	Średnia szybkość gazów w centym. na 1 minutę	Przeciąg doświadczenia w minutach	% SO_2 przemienionego w SO_3
1)	555°	2,2	27	150	53,9
2)	555°	3,0	25	120	52,3
Włączono rurę z bewodnikiem fosforowym.					
3)	555°	2,2	22	135	52,2
4)	555°	3,1	23	150	52,7
5)	555°	2,4	22	150	51,0
6)	555°	4,4	20	120	52,4
Rurę z bewodnikiem fosforowym wyłączono.					
7)	555°	4,2	23	120	55,1

Przytoczone rezultaty nie potwierdzają zdania Russela i Smitha: zupełne osuszenie gazów zapomocą pięciotlenku fosforu nie wywiera wpływu na reakcyę. Wobec tego, że suszenie kwasem siarczanym okazało się dostatecznem, we wszystkich następnych doświadczeniach nie posiłkowano się węzownicą z bewodnikiem fosforowym.

(Dok. nast.).

Pietruszyński.

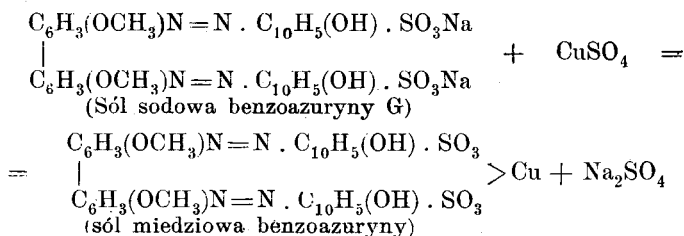


Działanie siarczanu miedziowego na barwniki bezpośrednie, stosowane na bawełnie.

Dodatni wpływ soli miedziowych, którymi się traktuje ufarbowaną bawełnę, celem zabezpieczenia pewnych barwników od szkodliwego działania światła, oddawna zastanawiał badaczy-kolorystów. Przed 13-u laty A. Scheurer ¹⁾ zbadał wpływ osadzonego na włóknie tlenku miedziowego na żółć szklakową o zaprawie glinowej, dalej na marron alizarynowy, na takiż alizarynowy szary, na brunat antracenowy i na trwałą oranż—wszystkie powyższe utrwalone zapomocą zaprawy chromowej; doszedł on do wniosku, że światło zostaje jakby wstrzymane przez warstwę tlenku miedziowego, który je więzi i pozbawia częściowo aktywności.

Inaczej na tę reakcję się zapatruje Justin-Müller ¹⁾, któremu zawdzięczamy poniższe spostrzeżenia, z których wynika, że pewne barwniki pod wpływem tlenku miedziowego ulegają istotnemu przekształceniu w produkty podstawienia miedziowego. Barwa każda, otrzymana zapomocą barwników bezpośrednich, pod działaniem rozcieńczonego roztworu siarczanu miedziowego, stale się zmienia, zyskując większą oporność na światło, a niektóre z nich stają się nawet trwalsze na pranie. Korzystna ta zmiana, którą barwa zachowuje nawet po traktowaniu wodą, występuje szczególnie wyraźnie w temperaturze podwyższonej, przyczem barwnik staje się trudniej rozpuszczalny i mocniej się utwardza na włóknie. Dopiero przez energiczne ługowanie go alkaliarni żrącymi możemy odtworzyć barwę pierwotną.

Ten wzgląd przemawia za uznaniem podwójnej wymiany między solą sodową barwników, a siarczanem miedziowym. W przypadku np. benzoazuryny G, barwnika sulfonowego, na którym po raz pierwszy stosowano reakcję z siarczanem miedzi, powstaje z jednej strony sól miedziowa tejże benzoazuryny a z drugiej — siarczan sodu, zgodnie z równaniem:



W reakcji powyższej miedź wstępuje do grupy sulfonowej, ale może też według wszelkiego prawdopodobieństwa, w pewnych razach, po nasyceniu tejże grupy wstępować do hydroksylów wolnych, jak na przykład w przypadku barwnika azowego niesulfonowanego; należy tu wszakże zauważyć, że dla tej reakcji, przebiegającej znacznie trudniej, wymagana jest temperatura podwyższona i większa ilość soli miedziowej.

Przemiana barw jest rzeczywiście zasadnicza, sól miedziowa barwnika różni się istotnie od jego soli sodowej, o czem świadczą fakty następujące.

Benzopurpuryna 10B, o czerwoności niebieskawej staje się fiołkową a nowy ten odcień nie ustępuje w traktowaniu mydłem i słabym węglanem sodowym. Czerwień benzopurpurynowa 4 B jakoteż kongo brunatnieją, tracą połysk i nie zyskują na trwałości.

Czerwień trwała dwuaminowa F przybiera odcień brązowy „katechu“.

Błękit azowy oraz czerń benzoniebieska stają się brunatnymi „korynt“.

¹⁾ Bulletin de Mulhouse 1891, str. 82.
de Rouen, 1904 p. Rev. gén. de mat. col. str. 279 r. 1904.

²⁾ Bulletin de la Soc. industr.



Błękity: czysty dwuaminowy FF i dwuaminowy RW, dwuaminalowy R oraz chromowa czerń benzoniebieska i czerń dwuaminalowa B — zielenięją.

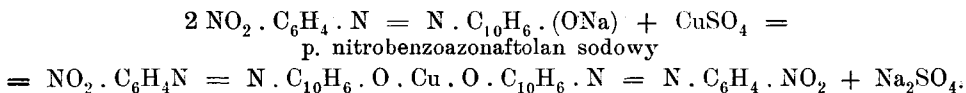
Benzoszary S staje się czerwono brunatnym (kolor wina).

Czerwienieją również, wpadając w odcień fiołkowy: błękit brylantowy, dwuaminowy G oraz szary dwuaminowy G; ostatni staje się srebrzystym.

Zieleń dwuaminowa B brunatnieje (odcień czekolady); czerń „Kolumbia B“ uzyskuje odcień fiołkowy a benzoczerń S — odcień brunatno-fiołkowy.

Poza powyższymi zmianami barw, uskutecznionymi na bawełnie, ujawnił Justin-Muller tenże wpływ wprost na niektóre z owych barwników, wytwarzając z nich sole miedziowe i następnie przeobrażając ostatnie w sole sodowe. Farbując zaś kolejno bawełnę solami uzyskanymi, otrzymał odcienie odpowiadające w zupełności tym, jakie dają barwniki pierwotne.

Znana i często stosowana reakcja siarczanu miedzi na czerwien paranitranilinową, dla przeobrażenia jej w brunat żółty, oraz działanie tejże soli na błękit dwuaminowy (również na samem włóknie wytwarzany), aczkolwiek się różnią oczywiście od powyżej opisanych przemian, cząsteczki bowiem obu ostatnich barwników nie zawierają grupy sulfonowej, niemniej jednak owe reakcje są analogiczne. Sól miedziowa tworzy się w hydroksylach barwników rzeczonych.



Do ustalenia poglądu co do powstawania soli miedziowych pomienionych barwników przyczyni się niewątpliwie fakt przygotowania laki brunatnej w naturze z laki czerwonej paranitranilinowej, traktując ostatnią siarczanem miedziowym oraz następnego przeobrażenia, przez rozkład zapomocą kwasu siarkowego soli miedziowej brunatu w sól sodową czerwieni.

Pomieniona laka brunatna odcieniem przypomina brunat żółty, otrzymywany przez gotowanie bawełny, zabarwionej czerwinią paranitranilinową, w roztworze siarczanu miedzi.

igb.

Dział patentowy.

PATENTY ROSSYJSKIE

Opracowane przez J. Bieleckiego i K. Jabczyńskiego.

Sposób oczyszczania wody kondensacyjnej.

Usuwanie cząsteczek oleju z wody wprost przez filtrowanie nie jest nigdy zupełne i wody podobnej nie można użyć ponownie do zasilania kotłów. Innym jest sposób opisany w patencie: oto wodę poddaje się działaniu prądu elektrycznego pomiędzy elektrodami żelaznymi; oddzielające się, jak pisze wynalazca, cząstki żelaza od elektrod po zamknięciu obwodu chwytają kropelki oleju i wraz z nimi osadzają się na dnie. Wystarcza wtedy odfiltrować je, aby otrzymać wodę zupełnie czystą. Dla zwiększenia przewodnictwa rozpuszcza się w wodzie nieco potażu,

(Pat. ross. 9077, 14/IV-03 — 30/VI-04 David Perret w Londynie).

Konserwowanie substancyj organicznych.

Sposób, opisany w patencie, dotyczy zarówno konserwowania produktów spożywczych: owoców, mąki, ziarn, mleka, tłuszczów, jako też skór świeżych i suszonych, futer, sierści i t. p. Sposób polega na spalaniu mieszaniny z siarki, mielonego węgla



drzewnego, nadmanganianu i octanu potasu, w przestrzeni zamkniętej z umieszczone-
mi wewnątrz niej materiałami do zakonserwowania. Mieszanina powyższa, spalając
się, wydziela SO_2 , CO_2 i CO . Po oznaczonym czasie, od kwadransa do dwu go-
dzin, materiały wyjmują się z wewnątrz; można je następnie bez obawy o zepsucie
przechować przez całe miesiące a nawet lata. Na 1 *kg* substancji zużywa się zale-
dwie 2—5 *g* mieszaniny.

(Pat. ross. 9059, 1/VIII-02 — 30/VI-04 C. L. Klett i A. P. Potel w Argentynie).

Wyrób brykietów.

Do zlepienia paliwa, jak np. węgla, S. Charles przygotowuje w sposób następu-
jący kompozycję: 5 *kg* jakiegobądź ziarna oleistego np. siemienia lnianego gotuje ze
100 litrami wody w ciągu 40 minut; poczem dodaje 10 *kg* mąki lub krochmalu lub
resztek krochmalowych, po ich uprzednim rozrobieniu w 25 litrach wody; mieszaninę
gotuje w ciągu 15—20 minut i dolewa do niej smoły w ilości 100 *kg*; a wreszcie wa-
rzy wszystko w ciągu 40 minut.

Jeżeli idzie o twardszą masę dodaje się 50—100 *kg* twardego smołowca i znów
gotuje w ciągu 15—20 minut.

(Pat. ross. 9056, 18/VI-03 — 30/VI-04 S. Charles w Paryżu).

Odbitki fotograficzne na tkaninach.

Niektóre rodzaje krochmalów jak np. naturalne: lichenin, izolichenin lub sztucz-
ne: krochmal rozpuszczalny (*Amylum solubile*, otrzymywany zapomocą kwasów i wol-
nego chloru) rozpuszcza się w 50-krotnej ilości wody i dodaje pewną ilość jakiegobądź
chlorku rozpuszczalnego. Roztworem tym napaja się tkaninę i następnie suszy w wy-
sokiej temperaturze. Krochmal wtedy przechodzi w stan prawie zupełnie nierozpusz-
czalny nawet w wodzie gorącej.

Tak spreparowaną tkaninę napaja się roztworem azotanu srebra i postępuje jak
zwykle.

(Pat. ross. 9044 2/IX-02 — 30/VI-04 Electro- u. Photochemische Industrie
w Niemczech).

Przepis na wyrób żelatyny bromowosrebrnej z zastosowaniem alkoholu.

Żelatyna bromowo-srebrna, tą drogą wyrobiona, nie daje woalu, a ma mieć
nad innemi tę wyższość, że pomimo równego z niemi stopnia czułości, posiada daleko
drobniejsze ziarno; daje zupełnie przejrzyste negatywy lub diapozytywy, nie ujawnia-
jące ziarna nawet po najsilniejszym powiększeniu. Klisze podobne mają niezmiernie
ważne znaczenie w mikrofotografii, do zdejmowania nieba, do rzucania obrazów na
ekran i t. p.

Przepis. 150 *g* żelatyny rozmiękczyć w 2500 *cm*³ wody, ogrzewamy aż do
rozpuszczenia się żelatyny i dodajemy: 600 *cm*³ roztworu z 200 *g* bromku kadmu
w 1500 *cm*³ alkoholu a następnie 600 *cm*³ roztworu z 200 *g* AgNO_3 w 300 *cm*³ wo-
dy i 600 *cm*³ alkoholu. Emulsję ogrzewamy aż całkowicie nie dojrzeje; poczem
ochładzamy ją raptownie wśród ciągłego i energicznego mieszania. Żelatyna bromowo-
srebrna wydziela się przytem w postaci drobnoziarnistego ciężkiego proszku, który
po starannem wymyciu stapia się z odpowiedniami dodatkami i wylewa.

Alkohol może być etylowy lub metylowy a nawet również nadaje się aceton
i wogóle każdy inny płyn, mieszający się z wodą i ułatwiający wydzielenie się emul-
syi w postaci drobnoziarnistej. Zamiast żelatyny można stosować krochmal, tragant,
gumę arabską i t. p.

(Pat. ross. 9038, 31/VIII-02—30/VI-04. Electro- u. Photochemische Industrie
w Niemczech).



Oczyszczanie i przechowywanie soków owocowych.

Do soku dodaje się kwasu fluorowodorowego, który strąca substancje białkowe i pektynowe, a jednocześnie niszczy mikroorganizmy. Na 100 litrów soku bierze się 50 cm³ roztworu (około 40%) HF i po pewnym czasie na powierzchni płynu tworzy się kożuch, po którego usunięciu przezroczystą ciecz zobojętnia się wapnem gaszonem i pozostawia do odstania fluorku wapnia.

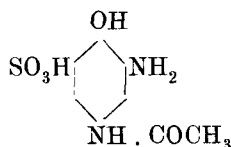
Zamiast HF stosować można kwaśne jego sole jak np. kwas fluorokrzemowy. Patent uważa za możliwe dodawanie tych związków do miazgi owocowej przed jej wyprasowaniem; w ten sposób odrazu wytłacza się czysty zupełnie sok.

(Pat. ross. 9037, 7/X-02 — 30/VI-04. D. Sandmann i G. Eichelbaum w Szarlotenburgu).

PATENTY ZAGRANICZNE.

Wytwarzanie barwnika azowego z kwasu acetylodwuamidofenolosulfonowego.

Przez sulfonowanie, nitrowanie a wreszcie redukcję acetylo-p-amidofenolu otrzymuje się kwas acetylodwuamidofenolosulfonowy o budowie:

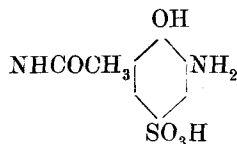


Związek ten daje się po zdwuazowaniu sprzęgać z β-naftolem na barwnik, farbujący wełnę w kąpeli kwaśnej na odcień czerwony, który pod działaniem soli chromowych przechodzi następnie w czerń.

(P. fr. 337 011, 4/II-1903. Manufacture Lyonnaise d. Mat. Col.) *St. G.*

Wytwarzanie kwasu acetylodwuamidofenolosulfonowego i barwników azowych.

Zamiast wzmiankowanego w pat. fr. 337011 kwasu acetylodwuamidofenolosulfonowego (OH : NH₂ : NHCOCH₃ : SO₃H = 1 : 2 : 4 : 6) można w celu otrzymania czerni na wełnę — użyć jego izomeronu o budowie:



Związek ten wytwarza się przez redukcję acetylowanego kwasu nitroamidofenolosulfonowego (OH : NO₂ : SO₃H : NH₂ = 1 : 2 : 4 : 6) w sposób następujący:

23,4 kg kwasu nitroamidofenolosulfonowego (w postaci soli sodowej) rozpuszcza się w wodzie i traktuje stopniowo 12 kg bezwodnika octowego. Gdy próbka roztworu nie daje się już wcale diazować, do produktu dodaje się chlorku potasowego, strącając w ten sposób sól potasową powstałego kwasu nitroacetyloamidofenolosulfonowego. 31 kg powyższej soli redukuje się następnie zapomocą 72 kg siarczku sodu w temp. 60° i wytworzony kwas acetylodwuamidofenolosulfonowy strąca z mieszaniny reakcyjnej kwasem solnym a wreszcie czyści przez rozpuszczenie w sodzie i powtórne strącenie kw. solnym.

Powyższy produkt daje się po zdwuazowaniu sprzęgać z α-naftylaminami podstawionymi, dwuoksynaftalinami i amidonaftolami na barwniki, przechodzące po chromowaniu na włóknie w odcienie ciemne lub w czerń.

(Dodatek z d. 20/VII-1903 do pat. franc. 337011)

St. G.

Wytwarzanie kwasów glikolowych pirogallolu i jego eterów alkilowych.

Kwas glikolowy pirogallolu lub kwasy glikolowe eterów alkilowych pirogallolu można otrzymywać przez ogrzewanie wzmiankowanych substancyj z kwasem jednochlorooctowym w obecności alkaliów. Reakcję można prowadzić zarówno w roztworze wodnym, jak i alkoholowym. Produkty niniejsze mają znaleźć zastosowanie do celów fotografii, farmacji i fabrykacji barwników.

(P. niem. 155568, 27/II-1903. Tow. Akc. fabrykacji aniliny w Berlinie) *St. G.*



Wytwarzanie o-chlorofenolu.

Sposób polega na bezpośrednim chlorowaniu fenolu w temperaturze niskiej i w środowisku takich rozpuszczalników, które zachowują się obojętnie wobec chloru i tworzącego się podczas reakcji chlorowodoru. Np. do silnie chłodzonego roztworu 94 cz. fenolu w 750 cz. czterochloru węgla dodaje się powoli roztwór 71 cz. chloru w 1200 cz. czterochloru węgla, przyczem należy unikać podwyższenia się temperatury. Po ukończeniu reakcji, czterochlorek węgla zostaje od produktu oddestylowany. (P. niem. 155631, 14/VIII-1903. Dr. W. Lossen w Heidelbergu) *St. G.*

Wytwarzanie nowego trójoksyantrachinonu.

Przez łagodne ogrzewanie (30—35°) alizaryny z kwasem siarczanym dymiącym, w obecności kwasu metaborowego, otrzymuje się nieznaný dotychczas 1, 2, 5-trójoksyantrachinon. Jest to ciało krystalizujące się z octu lodowatego w postaci czerwonych igieł o p. t. 273—274°. Nowy ten związek ma znaleźć zastosowanie jako barwnik zaprawowy na bawełnę.

(P. fr. 342 195, 11/IV-1904. Ferd. Bayer i S-ka).

St. G.

Elektrolityczne wytwarzanie p-amidofenolu.

Patent dotyczy otrzymywania p-amidofenolu z nitrobenzolu przez redukcję za pośrednictwem prądu elektrycznego. Podobne elektrolityczne redukcje nitrobenzolu, zapoczątkowane przez Gattermana, były już od dawna przedmiotem patentów. Gdy jednak w dotychczasowych metodach poddawano elektrolizie wyłącznie roztwory nitrobenzolu w kw. siarczanym, do czego niezbędnem było użycie kw. siarczanego stężonego (w stosunku około 10 cz. H_2SO_4 90—95% na 1 cz. nitrobenzolu), według nowego sposobu elektrolizuje się nitrobenzol zawieszony w kwasie siarczanym, zatem więc użyty kwas siarczany przedstawia znacznie mniejszy stopień stężenia. Np. przez elektrolizę nitrobenzolu zawieszonego w kwasie siarczanym 30%-wym, około 86% pierwszego związku przechodzi w p-amidofenol. Okazało się więc, że dotychczasowe mniemanie, jakoby tworzący się pośrednio podczas elektrolizy fenylohydroksylamin mógł przekształcać się w p-amidofenol tylko pod działaniem kwasu siarczanego stężonego, nie było uzasadnione.

Pomyślny przebieg elektrolizy warunkuje się nadto użyciem katod węglowych i zachowaniem stosownej temperatury i gęstości prądu.

(P. niem. 154086, 28/IV-1903. F. Darmstädter w Darmsztadzie). *St. G.*

Wytwarzanie barwników azowych z kwasu acetylodwuamidofenolokarbonowego.

Przez acetylowanie kw. p-amidosalicylowego, nitrowanie produktu acetylowego i następną redukcję otrzymuje się nieznaný dotychczas kwas acetylodwuamidofenolokarbonowy (p. t. 220°). Związek ten, a raczej jego diazopochodna służy jako materiał wyjściowy do otrzymywania licznych barwników azowych, których barwa pierwotna zmienia się na włóknie wełnianem pod działaniem soli chromowych na kolor niebieski lub fioletowy. Np. przez sprzęganie wspomnianej diazopochodnej z β -naftolem tworzy się barwnik czerwony, który po chromowaniu na wełnie przechodzi we fiolet.

(Leopold Cassella, p. fr. 338844, 5/VI-1904).

St. G.

Wytwarzanie barwników o-oksyazowych.

Patent dotyczy wytwarzania barwników o-oksyazowych przez sprzęganie β -naftolu z diazozwiązkami takich kwasów α -naftylaminosulfonowych, w których jedna z grup sulfonowych zajmuje względem grupy aminowej pozycję „orto”. Zajmująca podobną pozycję grupa sulfonowa zamienia się w roztworach obojętnych, octowo-kwaśnych lub najlepiej sodowoalkalicznych na grupę hydroksylową i produkt reakcji sprzęgania przedstawia barwnik o-oksyazowy.



Przykład. 42,7 kg kwasu 1, 2, 4, 6- α -naftylaminotrójsulfonowego, rozpuszczonego w 150 l wody dwuazuje się zapomocą 7 kg azotynu sodu i 12,5 kg kw. solnego (1,16), poczem produkt dwuazowy traktuje roztworem 26,5 kg wodzianu sodu w 100 l wody i spręga w temp. 50° z 16 kg β -naftolu, rozpuszczonego w 13 kg ługu sodowego (40° Bé) i 40 l wody. Po zakwaszeniu produktu reakcy kwasem solnym, barwnik wysala się w zwykły sposób.

W analogiczny sposób otrzymuje się również barwniki z kwasów: 1, 2, 4- i 1, 2, 5-naftylaminodwusulfonowych a także 1, 2, 4, 7- i 1, 2, 5, 7-naftylaminotrójsulfonowych. Barwniki te są wprawdzie wrażliwe na alkalia, wartość ich jednak polega na tem, że dają z solami chromu na wełnie trwałe laki niebiesko-czarne.

(P. fr. 338819, 17/XII-1903. Bad. fabr. aniliny i sody)

St. G.

Barwniki o-oksyazowe.

W procesie wytwarzania barwników o-oksyazowych z diazozwiązków kwasów α -naftylaminosulfonowych i β -naftolu (p. pat. powyższy) niekorzystny wpływ na przebieg spręganania wywiera kwas siarkawy, jaki się tworzy podczas zamiany grupy sulfonowej na hydroksylową. Okazało się, że szkodliwe działanie kwasu siarkawego daje się pomyślnie usunąć, jeżeli reakcyę, mającą na celu zamianę grupy sulfonowej na hydroksylową, przeprowadzimy w obecności środków utleniających, jak: chlor, podchloryn, nadtlenki wodoru lub potasowców i t. p.

(Dodatek 1-y i 2-i do pat. fr. 338819. Bad. fabr. aniliny i sody) St. G.

Przegląd literatury chemicznej.

Kolorymetryczne oznaczenie węgla w stali.

Koniecznym warunkiem w oznaczeniu węgla w stali jest uprzednie ogrzanie próby, która często zawiera sorbit, formę przejściową pomiędzy martenzytem a perlitem. Ponieważ wtedy część węgla znajduje się w postaci węgla hartującego, przeto na skutek rozpuszczania w kwasie azotowym pewna ilość węgla uchodzi w postaci węglowodorów i rezultat wypadła zanizki. Należy więc uprzednio zamienić sorbit w perlit przez ogrzewanie.

Boynton robił np. tego rodzaju próby, że ogrzewał sztabki stalowe z zawartością 0,48% C. w piecu do 1200°; po wyżarzeniu jedną z nich oziębiał raptownie w powietrzu, drugą zaś wolno ochładzał w piecu. Ta ostatnia próbka w badaniu pod mikroskopem uwidoczniła przeważającą zawartość perlitu a oznaczenie w niej węgla zarówno sposobem kolorymetrycznym jak i spalania, dało 0,48%. Natomiast próbka oziębianą w powietrzu zawierała przeważnie sorbit; znaleziono w niej kolorymetrycznie tylko 0,36—0,39% C., czyli średnio, 0,38%; jeszcze silniej strata węgla się uwidoczni jeżeli rozżarzoną próbkę oziębiono gwałtownie, kierując na nią silny prąd powietrza z dmuchawki; zawartość węgla oznaczona kolorymetrycznie obniżyła się do 0,34—0,35%.

Z tego widać, że oziębienie w powietrzu powoduje różnicę o 0,1%, oziębienie silniejsze 0,13—0,14% w oznaczeniu węgla. Ponieważ oznaczenie węgla przez spalanie dawało zawsze jednakowe rezultaty, przeto różnice powyższe powodowane są wyłącznie przez ulatnianie się węgla w postaci węglowodorów. Skoro natomiast przez wyżarzenie i powolne oziębienie zamienimy węgiel hartujący na węgiel węglkowy, wtedy usuwamy przyczynę błędu i rezultaty kolorymetryczne są zupełnie pewne.

(Według H. C. Boyntona przez H. K. Stahl und Eisen 1904. 24. 1070 przez Rep. Chm. Ztg. 23, str. 283).



Sekcja chemiczna.

W obecności ośmiu członków otwarto w dniu 3 grudnia 1904 r. posiedzenie Sekcji Chemicznej odczytem d-ra Kuglera na temat żółtych barwników naturalnych.

Na wstępie prelegent zaznajomił słuchaczy pokrótce z teorią barwników prof. Kostaneckiego i podniósł zasługi jego położone w dziedzinie syntezy żółtych barwników naturalnych.

W skład budowy większości żółtych barwników naturalnych wchodzi γ -pyron, otrzymany syntetycznie przez kondensację acetonu z estrem etylowym kwasu szczawiowego, lub izomeryczny z nim α -pyron, otrzymany z soli rtęciowej kwasu kumalinowego. Tym więc sposobem substancje macierzyste wszystkich żółtych barwników naturalnych dzielą się na dwa szeregi, a mianowicie: na zawierające w swej budowie pierścień γ -pyronowy i pierścień α -. Do pierwszego szeregu należą pochodne ksantonu, flawonu, flawonolu i chromonu, do drugiego zaś—pochodne kumaryny. Ciała te są chromogenami, zawierającymi złożony chromofor

$$\begin{array}{c} \text{C} - \text{C} = \text{C} \\ | \quad \quad | \\ \text{O} \quad \quad \parallel \end{array}$$

Pierwszym barwnikiem żółtym naturalnym, otrzymany syntetycznie przez prof. Kostaneckiego była gentyzyna, substancja barwiąca korzenia goryczki (gentiana lutea). Gentyzyna jest jednometylowym eterem gentyzyny, która jest trójoksy pochodną ksantonu. Otrzymał ją prof. Kostanecki wspólnie z asystentem swoim Tamborem przez kondensację kwasu hydrochinonokarbonowego z floroglucyną, destylując mieszaninę tych ciał z bezwodnikiem octowym. Otrzymał w ten sposób gentyzeinę traktowali jodkiem metylu w obecności alkoholowego roztworu wodzianu potasu przez co otrzymali gentyzynę. Oprócz gentyzyny prof. Kostanecki otrzymał wszystkie cztery przewidywane przez teorię jednooksyksantony, których szczegółowe zbadanie dostarczyło cennych wskazówek do wyjaśnienia budowy chryzyny. Dowiódł on mianowicie, że chryzyna jako tworząca dwuacetylową

pochodną musi zawierać dwie grupy wodorotlenowe, nie zaś jedną jak przypuszczał Picard. Substancję macierzystą chryzyny prof. Kostanecki nazwał flawonem i opierając się na licznych badaniach Herbiga, Jahnsa, Perkina, Bablicha i Hummela dowiódł, że fizetyna, kwercetyna, galangina, kemferol oraz apigenina, luteolina, moryna i mirycetyna mogą być uważane za oksyflawonole. Ważność tych związków skłoniła prof. Kostaneckiego do podjęcia prac w kierunku syntezy samego flawonu i jego pochodnych. Syntezy flawonu prof. Kostanecki dokonał wspólnie z Feuersteinem, kondensując aldehyd benzoesowy z ortooksyacetofenonem, przyczem otrzymali 2'-oksychalkon. Przez bromowanie pochodnej acetylowej tego połączenia utworzył się dwubromek 2'-acetooksychalkonu, który pod wpływem alkoholowego roztworu wodzianu potasu przeszedł we flawon, wydzielając dwie cząsteczki bromowodoru. Kondensując trójmetylowy eter floreoacetofenonu z benzoesanem etylu prof. Kostanecki otrzymał benzoilacetofenon, który pod działaniem jodowodoru przechodzi w dwumetylowy eter chryzyny, a przez odmetylowanie w chryzynę, identyczną z produktem naturalnym.

Drugim żółtym barwnikiem naturalnym otrzymanym syntetycznie przez prof. Kostaneckiego, Czajkowskiego i Tambora była apigenina, ciało znajdujące się w pietruszce pod postacią glukozydu apiny. Synteza ta jest analogiczna z poprzednią, tylko zamiast kwasu benzoesowego należy użyć kwasu anyżowego.

Przez kondensację estru kwasu weratrowego z trójmetylowym estrem floreoacetofenonu w obecności sodu metalicznego otrzymał prof. Kostanecki z Różyckim i Tamborem β -dwuketon, który ogrzewany z kwasem jodowodorowym dał czteroalkilowaną luteolinę, a przez dłuższe gotowanie luteolinę, identyczną z naturalną luteoliną, wchodzącą w skład rezerdy farbierskiej, spotykanej w handlu pod postacią ekstraktu, noszącego nazwę „wuan“.

Podczas gdy rezacetofenon i gallaceto-



fenon wytwarzają z aromatycznymi aldehydami ortooksychalkony—chinacetofenon w tych warunkach daje związki nie zawierające w cząsteczce grupy hydroksylowej. Związki te prof. Kostanecki nazwał flawanonami. Pod działaniem azotynu amyloвого flawanony tworzą izonitrozoflawanony, które przez oddzielenie hydroksylaminu przechodzą następnie we flawonole. Synteza tych flawonolów posiada doniosłe znaczenie ze względu na to, że znaczna część barwników naturalnych zawiera w swym składzie pierścień γ -pyronolowy.

Pracując wspólnie z prelegentem otrzymał prof. Kostanecki oksyflawonol, izofizetynę, barwnik izomeryczny z fizetyną. Do syntezy izofizetyny użyli 2', 3', 4'-trójmetoksyflawanonu, przygotowanego przez kondensację eteru metylowego chinacetofenonu z aldehydem weratrowym w obecności stężonego ługu sodowego. Otrzymany tą drogą flawanon zapomocą azotynu amylowego przeprowadzono w izonitrozopojączenie, które pod działaniem jodowodoru przeszło w izofizetynę. Opracowawszy metodę przemiany ortooksychalkonów zapomocą gotowania z rozcieńczonymi kwasami mineralnymi flawanonów, prof. Kostanecki otrzymał drogę do syntezy fizetyny, kwercetyny, galanginy i t. p.

Ogrzewając 2'-oksy-4'-etoksy-3, 4-dwumeloksychalkon z rozcieńczonym kwasem solnym prof. Kostanecki, Lampe i Tambor otrzymali 3-etoksy-3', 4'-dwumetoksyflawanon, który po przeprowadzeniu w połączenie izonitrozo oraz oddzielenie hydroksylaminu dał 3 etoksy 3', 4'-dwumetoksyflawonol. Ten ostatni pod wpływem jodowodoru dał 3, 3', 4'-trójoksyflawonol, który okazał się identycznym z fizetyną, barwnikiem znajdującym się pod postacią glukozydu w drzewie sumaku perukowatego. Analogicznym sposobem dokonana została synteza 1, 3, 3', 4'-czterooksyflawonolu czyli kwercetyny identycznej z kwercetyną, znajdującą się pod postacią glukozydu w korze dębu farbierskiego. Tą samą drogą wykonane zostały syntezy

kemferolu i galanginy, jak również samych substancyj macierzystych flawanonu i flawonolu. Obecnie prof. Kostanecki pracuje nad syntezą moryny i mirycetyny.

Syntezy w grupie związków flawonowych rzuciły światło na budowę brazyliny i hematoksyliny. W roku 1889 udowodnił prof. Kostanecki wspólnie z Feuersteinem, że produkt utlenienia brazyliny jest 3- oksychromonolem, a ciałem jej macierzystym benzylochromen, nazwany przez prof. Kostaneckiego rufenem.

Hematoksylina jest zdaniem prof. Kostaneckiego 3, 4, 3', 4'-czterooksyrufenolem, a właściwy barwnik drzewa niebieskiego posiada konstytucję analogiczną z brazyleiną. Oczekiwać należy, że w najbliższym czasie prof. Kostanecki dokona syntezy brazyliny.

Opisując barwniki naturalne, zawierające w swym składzie pierścień α -pyronowy, prelegent wspominał o eskuletynie, znajdującej się pod postacią glukozydu w kasztanie i korzeniach dzikiego jaśminu, oraz dafnetynie występującej w korze rośliny *Daphne alpina*.

Barwniki te syntetycznie otrzymał Gatterman, używając jako materiału wyjściowego dla otrzymania eskuletyny—oksyhydrochinonu, dla dafnetyny zaś pyrogallolu. Z chemicznego punktu widzenia eskuletyna jest 4, 5-dwuoksykumaryną, dafnetyna zaś—3, 4-dwuoksykumaryną.

Zaznajomiwszy słuchaczy z najnowszymi pracami prof. Kostaneckiego w dziedzinie syntezy żółtych barwników naturalnych, prelegent zakończył swój odczyt wyrażeniem życzenia, aby dalsze prace prof. Kostaneckiego wzbogaciły wiedzę również świetnymi rezultatami.

Po krótkiej dyskusji nad odczytem, przewodniczący zamknął posiedzenie, wzywając członków Sekcji do żywszego interesowania się jej sprawami.

W zastępstwie nieobecnego p. K. Jabłczyńskiego, obowiązki sekretarza pełnił p. dr. L. Elżanowski.



Korespondencya.

Łódź d. 5/XII-1904.

„Związek eksportowy łódzki“ rozwija się dość pomyślnie. Działalność Związku okazała się zupełnie celową; w przeciągu $2\frac{1}{2}$ miesięcy, t. j. czasu istnienia Związku, wywieziono zagranicę głównie do Niemiec i Austrii około 750 000 funt. przędzy, co na obecne czasy przesilenia i małego zapotrzebowania wewnątrz kraju jest podwójnie ważnem. Konkurencyja, jaką wytwarzają zagranicy nasi przemysłowcy zaczyna nawet niepokoić Niemców. W jednym z ostatnich numerów „Zeitschrift für die gesamte Textilindustrie“ znajdujemy obszerny artykuł, poświęcony działalności „łódzkiego Związku eksportowego“, a nawołujący do poważnego przeciwdziałania w tym kierunku pod groźbą bardzo poważnych i nieobliczonych na przyszłość strat, jakie z tego powodu ponieść może przemysł niemiecki.

Główne niebezpieczeństwo wyżej cytowane pismo widzi w premiach wywozowych, jakich komora celna rossyjska udziela towarom włóknistym, wywozonym zagranicę. Nie wybierając w środkach, cytowane pismo stara się nawet zdyskredytować opinię wywożonej z Łodzi do Niemiec przędzy, wyrażając się, że gatunek jej nie odpowiada wymaganiom odbiorców niemieckich. Te głosy obawy, odbijające się echem w poważnych pismach specjalnych niemieckich, najlepiej dowodzą celowości i ruchliwości łódzkiego Związku eksportowego i stanowią dobrą przepowiednię dalszego rozwoju jego działalności. Jednocześnie daje się odczuwać dążność zarówno rossyjskich jak i miejscowych fabrykantów do możliwie zupełnego uwolnienia się od zależności od zagranicy i Ameryki pod względem zaopatrywania się w bawełnę.

Ostatnie 25-ciolecie poświęcone było możliwym staraniom w tym kierunku, które przyniosły rezultaty dobre. Wiadomo, że obecnie prawie połowę zapotrzebowania bawełny w Rosyi pokrywa Azya środkowa, Kraj Zakaukaski i Persya. Obecnie i miejscowi fabrykanci starają się o zastąpienie bawełny zagranicznej bawełną rossyjską. W październiku r. b. odbył się w Ayasziu i Erywaniu zjazd plantatorów bawełny, w którym uczestniczyli przedstawiciele niektórych fabryk miejscowych w celu rozszerzenia, ewentualnie założenia nowych plantacyj własnych.

Jedną z palących kwestyj jest również projekt nowej ustawy o podatku przemysłowym, której wszelkimi siłami starają się przeciwdziałać tutejsi przemysłowcy. Z tego powodu odbyły się w ubiegłym miesiącu narady tutejszych członków łódzkiego Komitetu handlu i przemysłu z udziałem przedstawiciela pomienionej instytucji w Petersburgu w sprawie wprowadzenia zmian do projektowanej ustawy. Między innemi kwestyonowano bardzo poważnie następujące paragrafy projektowanej ustawy:

- 1) podniesienie pobieranych odsetek od dywidendy tow. akcyjnych z 15% do 20%.
- 2) podniesienie opłaty świadectw oficyalistów fabrycznych pierwszej, drugiej i trzeciej klasy (3-ej z rb. 7,50 do rb. 50).
- 3) podciągnięcie pensji urzędników płatnych po rb. 5000 do opodatkowania na równi z dywidendą;
- 4) zezwolenie strącania na amortyzację budynków murowanych nie więcej od 3% rocznie (dotąd 5%).

Pora obecna obfituje w odczyty o najrozmaitszej treści. Oprócz stałych odczytów, jakie urządza każdej niedzieli Tow. higieniczne, obliczonych dla szerszych mas, odbyły się w ostatnich tygodniach bardzo zajmujące odczyty w stowarzyszeniach specjalnych. Tak w sekcji handlowej w Tow. pop. przem. i handlu w d. 21 listopada p. S. Kossuth mówił: „O przemyśle rozdawczym“. Temat nadzwyczaj zajmujący, gdyż posiada wielką aktualność dla Łodzi. Przemysł rozdawczy jest to rodzaj przemysłu, a właściwie sposób zarobkowania, pozwalający być wytwórcą zwykłemu handlarzowi, który, posiadając dość sprytu i nieco gotówki zakupuje przędzę, oddaje ją ręcznym



tkaczom do przerobu, następnie do wykończenia i w końcu sam sprzedaje gotowy towar. W d. 25 listopada w Sekcyi chemicznej p. dr. Bol. Heymann mówił o „Schoenhauerze jako chemiku i fizyku“, d. 1 grudnia w Sekcyi mechanicznej inż. E. Wagner „o środkach zapobiegania nieszczęśliwym wypadkom w fabrykach“. Oprócz tych tematów specjalnych jesteśmy również w okresie odczytów publicznych z dziedziny nauk przyrodniczych. Seryę odczytów tych urządza Zarząd tow. pomocy dla niezamożnych uczniów łódzkiej szkoły handlowej na korzyść tychże uczniów. Jest to szereg odczytów, których celem jest zaznajomienie szerszej publiczności z najnowszymi odkryciami w dziedzinie fizyko-chemii.

Pierwszy odczyt „O pierwiastku chemicznym“ wygłosił p. Bronisław Znawicz w d. 27 listopada. Drugi w d. 4 grudnia „O różnych rodzajach promieni“ wygłosił p. Mieczysław Pożaryski. Na dzień 8 grudnia zapowiedziany jest odczyt p. Stanisława Górskiego „O radzie i innych pierwiastkach promieniotwórczych“, wreszcie w d. 11 grudnia p. Kazim. Jabłczyński zakończy szereg tych odczytów tematem „O poglądach na istotę promieniotwórczości“. Odczyty te zgromadzają spory zastęp słuchaczy, którzy, obznajamiając się w ten sposób z najnowszymi zdobyczami nauki, przysparzają funduszu niezamożnej młodzieży szkolnej. Niezależnie od tych odczytów p. St. Kempner wygłosi w nadchodzącą środę d. 7 grudnia odczyt bardzo aktualnej treści „O obecnem przesileniu przemysłowem“.

E. K.

Kilka słów z powodu artykułu p. Kunowskiego „O czerni anilinowej na bawełnę“.

Tytuł artykułu nadzwyczaj obiecujący. Każdy chemik-farbiarz, czy kolorysta z ciekawością bierze się do czytania, spodziewając się, że znajdzie coś nowego w tym dziale kolorystycznym, który posiada bardzo dużą i poważną tradycję i z którym w praktyce spotyka się prawie codziennie. Tymczasem, czytając go, doznajemy bardzo przykrego rozczarowania i dochodzimy do wniosku, że autor artykułu tego nie tylko nie mówi nam nic nowego, ale wprost wykazuje małą bardzo znajomość przedmiotu i specjalnej literatury tego działu, o którym pisze.

Na stronie 946 (wiersz 24—30 od góry) byłem prawdziwie zdumiony, przeczytawszy, że p. Kunowski zastanawia się nad możliwością wprowadzenia kwasu octowego, rzucając to pytanie ogółowi chemików. Szkoda, że, pisząc o czerni anilinowej, p. Kunowski nie przeczytał tak źródłowych i podstawowych prac w tym kierunku, jak na przykład: „Anilinschwarz und seine Anwendung in Färberei und Zeugdruck von E. Noeltling und A. Lehne, Berlin“. Byłby się bowiem stamtąd dowiedział, że myśl ta (o wprowadzeniu kwasu octowego do farbowania czernią anilinową) została wprowadzona w wykonanie już 40 lat temu, jak świadczy patent francuski z 1863 r. № 57192 (str. 28, wiersz 22-gi od góry — Anilinschwarz und seine Anwendung... przez E. Noeltlinga i A. Lehnego). Niezależnie od tego w rosyjskim początkowym podręczniku do farbiarstwa [Lidow. Bielenie, farbowanie i drukowanie (po ross.) 1900, str. 117, wiersz 11 od góry], w którym zebrane są recepty wielu fabryk rosyjskich, także umieszczona jest recepta dla czerni anilinowej z zastosowaniem kwasu octowego. W Żyrardowie stosowanie kwasu octowego przed 8-miu jeszcze laty miało miejsce, jak zapewniali o tem pracujący tam wtedy chemicy. A zatem myśl p. Kunowskiego jest już bardzo nie nowa.

Na zakończenie muszę dodać, że nader zabawnem wydało mi się ostrzeżenie (str. 946, wiersz 29 od góry) przed acetanilidem; zaliż jest wśród chemików choć jeden, który mógłby identyfikować octan aniliny z acetanilidem; toć to tak zasadniczo różniące się związki.

L. Kosiński.

Łódź 5/XII-1904 r.



Wiadomości bieżące.

Sekoya chemiczna. W sobotę dn. 17 grudnia odbędzie się ostatnie w roku bieżącym posiedzenie chemiczne, na które prezydentem Sekcyi zaprasza wszystkich życzliwych i interesujących się losem instytucyi.

Zjazd metalurgów z okręgu północnego i bałtyckiego otwarty został w Petersburgu.

Z naszego przemysłu metalurgicznego. Fabryka Huldshinskogo w Sosnowcu i „Katarzyna“ w Sielcach w dn. 28 listopada odnowiły umowę z towarzystwem sprzedaży wyrobów rossyjskich fabryk metalurgicznych w kierunku zbytu blachy i żelaza uniwersalnego na warunkach tych samych, jakie obowiązują i inne, należące do związku fabryki.

Platyna rodzima. W bliskości Permu, w kopalniach hr. Szuwałowa, znaleziono dwie bryły platyny rodzimej; jedna z nich waży 4 kg, a druga 8,4 kg. Ta ostatnia jest więc najcięższa z dotychczas znalezionych. Obie bryły wykopano w głębokości 1,5 m u brzegu rzeczki Issy; ponieważ nie były zrosnięte z otaczającą je skałą, zostały więc prawdopodobnie naniezione z innego jakiegoś miejsca. Obie mają postać zaokrągloną; są masywne, o ciężarze właściwym 18,13 i 18,06.

Pokłady asfaltu znaleziono na Kaukazie w okręgu suchumskim w bliskości portu handlowego Gudut, nad morzem Czarnem. Otwiera się więc możliwość fabrykacji brykietów z mialu węglowego, nagromadzonego w niezmierzonej ilości w kopalniach południowych.

Asfalt z okręgu pomienionego jest błyszczący, czarny, ma wysoki punkt topliwości i odznacza się brakiem siarki lub innych szkodliwych domieszek.

Fabryka celulozy powstaje w Kijowie; zakłada ją towarzystwo francuskie, w którego posiadaniu jest istniejąca już tamże fabryka wyciągu dębowego.

Założenie fabryki wyrobów bawełnianych w Persyi. Konsulat austriacki w Teheranie zawiadamia, że grono cudzoziemców pragnie założyć w tem mieście fabrykę wyrobów jedwabnych i bawełnianych.

Nowy sposób utrwalania drzewa. Według nowego tego sposobu, eksploatowanego już przez firmę angielską „Powell Wood Process Syndicate“, można świeżo ściętemu drzewu nadać w ciągu dwu tygodni własności drzewa odleżalogo. Gotuje się je mianowicie w roztworze cukru. Po pewnym czasie, kiedy powietrze całkowicie zostanie z drzewa usunięte a białko stracone, roztwór oziębia się, kloce drzewne wyjmują i suszy w temperaturze wyższej zapomocą rozgrzanego powietrza.

Drzewo, podobnie traktowane, zwiększa swój ciężar właściwy o 20 — 50% w porównaniu z początkowym; porowatość jego również się zmniejsza, a stąd nie ulega ono prawie wcale paczeniu się, pękaniu, skreczaniu i t. p. Jednocześnie jest ono bardziej elastyczne i z tego względu nadaje się do wyrobu mebli, posadzki i t. p. Butwieniu nie ulega.

Dochody fabryk. Nikopolo-maryupolskie tow. górniczo-metalurgiczne zakończyło rok 1903/4 (8 r. oper.) dochodem 324 847 rb. Dywidenda 4 rb. od akcji, czyli 2,13%. Kap. akc. 6 750 000 rb., oblig. 4 260 500 rb. i amortyzacyjn. 950 857 rb.

Tow. belgijskie zakładów dawn. E. Heblera z przedsiębiorstwa baw. „Dąbrowa“ i fabryką szkła „Karola“ w Łodzi dało dochodu 101 421 rb. w okresie 1903/4 r. Dochód przeznaczono w znacznej części: 66 421 rb. na amortyzację, a resztę 35 000 rb. zaliczono do kapitału zapasowego. Dywidenda 0%. Kap. akc. 1 500 000 rb. amortyzacyjn. 214 888 rb.

Cukrownia „Łyszkowice“ straciła 27 037 rubli w okresie 1903/4 r. Dywidenda 0%. Kap. akc. 800 000 rb., amort. 609 542 rb. i zapasowy 14 261 rb.

S P R O S T O W A N I E.

W artykule „O czerni anilinowej na bawełnę“, na str. 922 (2-gi wiersz od góry) należy pomiędzy wzorami Mn_2O_3 a $3Mn_2O_3$ wstawić średnik.

W tymże artykule na str. 926 w wierszu 18 od góry, zamiast „30 kg $NaClO_3$ “, winno być „96 kg $NaClO_3$ “.

TREŚĆ: Przyczynek do znajomości barwników zasadowych szeregu dwu i trójfenylo-metanu, p. J. Brauna z Getyngi. — Przyczynek do badań nad wytwarzaniem bezwodnika siarkowego na drodze katalitycznej, p. Pietruszyńskiego. — Działanie siarczanu miedziowego na barwniki bezpośrednio, stosowane na bawełnie, p. igb. — Dział patentowy. — Przegląd literatury chemicznej. — Sekoya chemiczna. — Korespondencja, p. E. K. — Kilka słów z powodu artykułu p. Kunowskiego „O czerni anilinowej na bawełnę“, p. Kozińskiego. — Wiadomości bieżące. — Sprostowanie.

Wydawca J. Leski

Redaktor Br. Znatowicz

Дозволено Цензурою. Каптва 1 Декабря 1904 г.

Druk Rubieszewskiego i Wrotnowskiego

