

CHEMIK POLSKI

CZASOPISMO

POŚWIĘCONE WSZYSTKIM GAŁĘZIOM CHEMII

TEORETYCZNEJ I STOSOWANEJ

Nr 24.

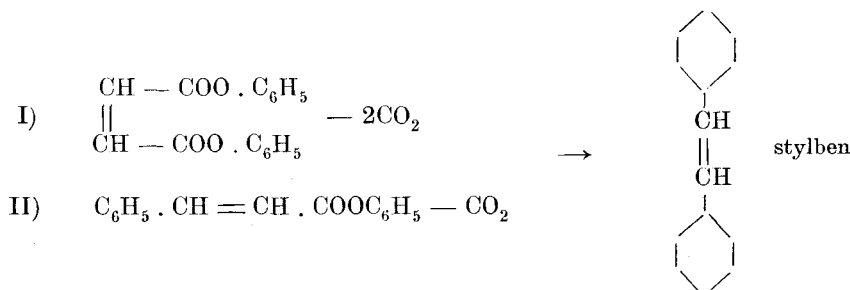
14 (1) czerwca 1905 r.

Rok V

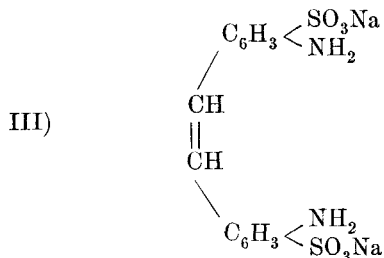
O niektórych pochodnych stylobenu.

Przez Stefana Kuglera.

Styloben czyli dwufenyletylen, otrzymany został poraz pierwszy przez Laurenta w 1844 r., w postaci dużych, błyszczących (ατλιβεν — błyszczeć), monoklinicznych listków lub pryzmatów z p. t. 124°. Powstaje w wielu reakcjach. Ciekawem zwłaszcza jest tworzenie się stylobenu podczas destylacji estru dwufenylowego kwasu fumarowego (I) lub estru fenylowego kwasu cy-namonowego (II), przyczem następuje odszczepienie bezwodnika węglowego:

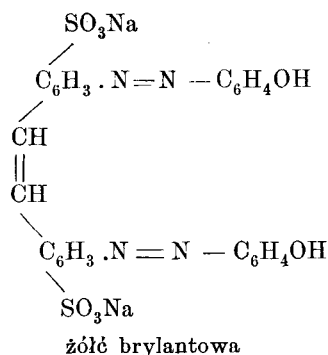
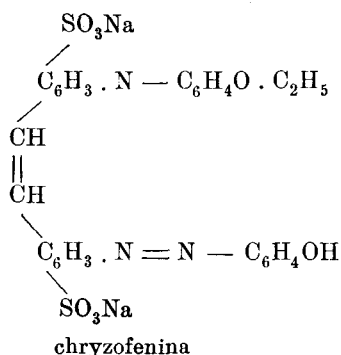


Przez dwuazowanie kwasu dwusulfonowego paradwuamidostylobenu (III):



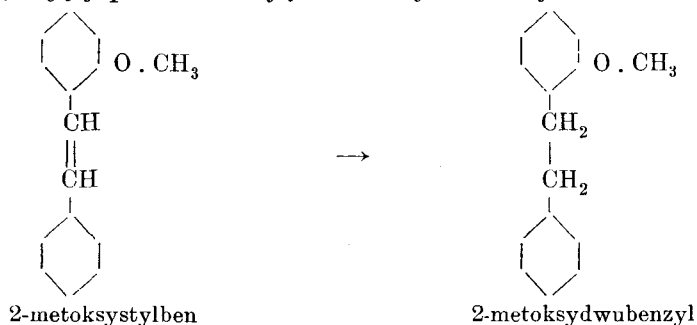
i traktowanie otrzymanego połączenia fenolem, kwasem salicylowym lub kwasami naftyloaminosulfonowymi otrzymuje się t. zw. „barwniki stylobenowe”. Do główniejszych przedstawicieli tego szeregu należą: żółć brylantowa oraz chryzofenina:



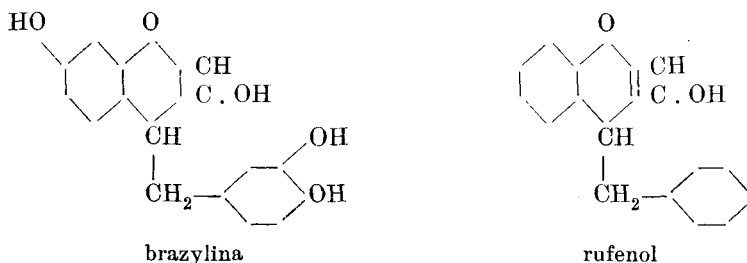


Pierwsza z nich odznacza się nadzwyczajną odpornością na działanie światła i bywa używana przeważnie do farbowania papieru, druga jest wysoko cenionym i trwałym barwnikiem żółtym; otrzymuje się przez etylowanie żółci brylantowej. Według Ryszarda Mayera tylko jedna grupa wodorotlenowa podlega etylowaniu.

W roku bieżącym prof. St. Kostanecki przygotował cały szereg pochodnych stylobenu. Do najważniejszych z tych połączeń zaliczyć należy 2-metoksystyloben, dający przez redukcję 2-metoksydwubenzyl:



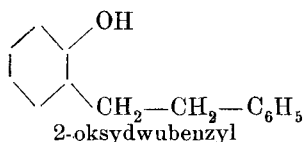
Przez odjęcie metylu od 2-metoksydwubenzylu za pomocą jodowodoru otrzymuje się 2-oksydwubenzyl, który według przypuszczeń prof. Kostaneckiego, posłużyć może za materiał pierwotny do syntezy rufenolu—substancji macierzystej brazyliny:



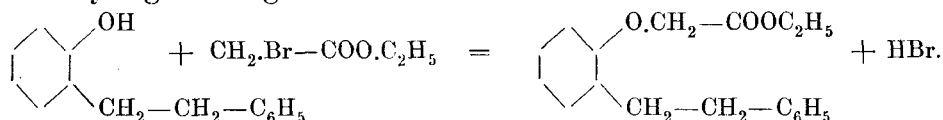
W celu otrzymania 2-metoksystylobenu prof. Kostanecki wraz z p. Funkiem¹⁾ kondensował eter metylowy aldehydu salicylowego z kwasem fenyl-

¹⁾ Ber. 938 (1905).

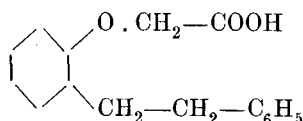
talicznego, w obecności alkoholu, powyższy uczony otrzymał 2-metoksydwubenzyl, po odjęciu zaś od niego alkilu 2-oksdywubenzyl—ciało krystalizujące się w drobnych listkach z p. t. 81°:



Na połączenie powyższe prof. Kostanecki działał następnie estrem etylowym kwasu bromooctowego w obecności alkoholowego roztworu sodu ¹⁾. Po dwunastogodzinnem ogrzewaniu mieszaniny na kąpeli wodnej zapach estru kwasu bromooctowego zniknął zupełnie. Odfiltrowany od bromku sodu płyn pozostawił po odparowaniu alkoholu olej, składający się z nierozłożonego 2-oksdywubenzylu oraz z utworzonego podczas reakcyi estru etylowego kwasu dwubenzyliloglikolowego:

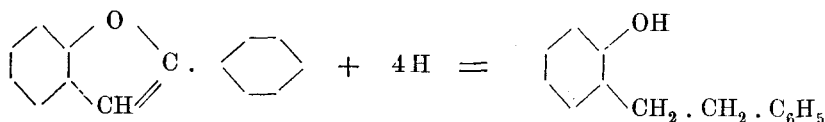


Prof. Kostanecki zmydlił ester w ten sposób otrzymany zapomocą dwugodzinnego gotowania z roztworem alkoholowym wodzianu potasu. Po wlaaniu mieszaniny do rozcieńczonego kwasu solnego, wydzielił się gęsty olej, który wkrótce wykrystalizował się i zapomocą roztworu sody rozdzielony został na dwie części. Rozpuszczeniu uległ kwas 2-dwubenzyliloglikolowy:



Kwas ten krystalizuje się w pięknych szerokich igłach z p. t. 137° i zawiera w swym składzie o jedną cząsteczkę wody więcej, aniżeli hypotetyczny rufenol.

Na uwagę zasługuje również synteza 2-oksdywubenzylu, dokonana w r. 1903 przez prof. Stoermera ²⁾. Jako materiału pierwotnego użyto w tym razie 1-fenylokumaronu, dającego 2-oksdywubenzyl przez redukcję zapomocą alkoholu i sodu metalicznego:

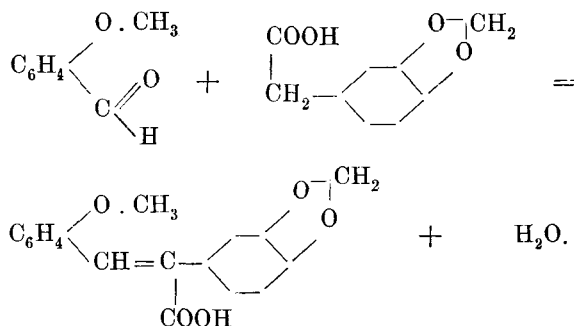


W trakcie dalszych swych badań nad stylbenami prof. Kostanecki kondensował wszystkie trzy aldehydy metoksybenzoesowe z solą sodową kwasu homopiperonylowego ³⁾, w obecności bezwodnika octowego i otrzymał trzy

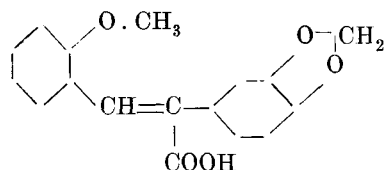
¹⁾ Ber., 943 (1905). ²⁾ Ber., 36, 3982, 4007 (1903). ³⁾ Ber., 941, (1905).



izomeryczne kw. jednometoksy-3'-4'-metylenodwuoksystylbeno-β-karbonowe:

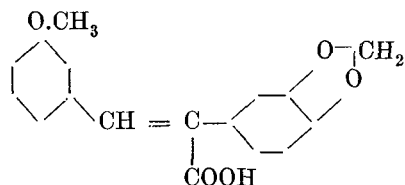


Pierwszy z nich, kwas 2-metoksy-3'-4'-metylenodwuoksystylbeno-β-karbonowy:



krystalizuje się w małych igłach z p. t. 225—226°.

Następny kw. 3-metoksy-3'-4'-metylenodwuoksy-stylbeno-β-karbonowy;



tworzy grube igły z p. t. 204—205°.

Trzeci zaś izomeron, kwas 4-metoksy-3'-4'-metylenodwuoksy-stylbeno-β-karbonowy, krystalizuje się w małych igłach, połączonych w rozetki, z punktem topl. 199—200°.

Wszystkie trzy wyżej wymienione kwasy pozostawione były przez kilka dni w spokoju, w szczelnie zamkniętych kolbkach, zawierających stężony kwas jodowodorowy. Utworzone następnie, podczas wlewania do roztworu kwaśnego siarczynu sodowego, osady traktowane były gorącym roztworem sody. Zachowanie się tych kwasów wobec powyższych odczynników było następujące:

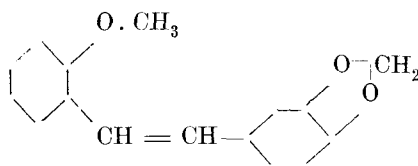
Kwas 4-metoksy-3'-4'-metylenodwuoksy-stylbeno-β-karbonowy, odszczepiając dwutlenek węgla, dał z łatwością, z dobrą jednocześnie wydajnością, 4-metoksy-3'-4'-metyleno-dwuoksystylben.

Co do kwasu 2-metoksy-, to odszczepienie bezwodnika węglowego w tychże warunkach postępowało znacznie trudniej i wydajność 2-metoksy-3'-4'-metylenodwuoksystylbenu była bardzo słaba.



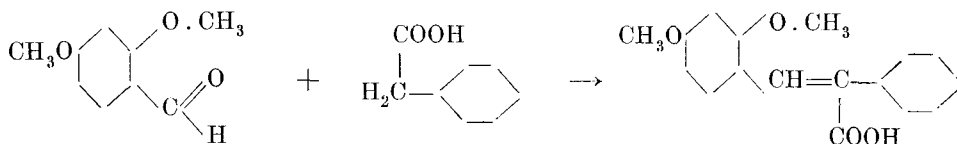
Wreszcie kwasu 3-metoksy- nie powiodło się wcale przeprowadzić w odpowiedni styloben podług powyższej metody.

2-metoksy-3'-4'-metylenodwuoksystyloben



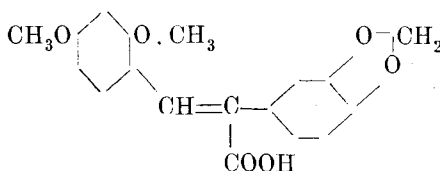
po przekrystalizowaniu z alkoholu topi się w temp. 99—100°.

4-metoksy-3'-4'-metylenodwuoksystyloben z trudnością rozpuszcza się w alkoholu; krystalizuje się w listkach, topi się w 153—154°. Niezależnie od tych badań prof. Kostanecki kondensował także eter dwumetylowy aldehydu rezorcynowego zarówno z kwasem fenylloctowym, jako też i homopiperonylowym, przyczem otrzymał odpowiednie kwasy stylobenokarbonowe:



Kwas 2,4-dwumetoksy-stylobeno-β-karbonowy po przekrystalizowaniu z alkoholu tworzy igły z p. t. 196—198°.

Kwas 2,4-dwumetoksy-3'-4'-metylenodwuoksystylobeno-β-karbonowy



krystalizuje się w igłach i topi się w 203°.

Zdaniem prof. Kostaneckiego z powyżej opisanych pochodnych stylobenu na wyczerpujące zbadanie zasługują przede wszystkim kwas 2-benzyliloglikolowy, jako też 2-metoksy- oraz 2-oksystylobeny, ze względu na możliwą syntezę rufenolu, substancji macierzystej tak ważnego barwnika, jakim jest brazylina.

O objętościowym oznaczaniu manganu.

W laboratoryjnej praktyce hutniczej najczęściej stosowane są trzy sposoby objętościowego oznaczania manganu: sposób nadmanganowy według Volharda i Wolffa, sposób chloranowy według Hampego i Ukena i wreszcie sposób persiarzanowy G. Knorrego. Obok tych sposobów często używany bywa sposób I. i H. S. Pattinsonów, jak również — wielokrotnie zmieniany sposób, polegający na przeprowadzaniu manganu w kwas nadmanganowy. Wybrana w roku 1890 z łona niemieckich hutników komisya, mająca za zadanie ujednostajnienie metod analitycznych badania pro-



duktów hutniczych, uznała, że wyniki otrzymywane sposobem nadmanganianowym i chloranowym są zupełnie pomiędzy sobą zgodne.

W razie stosowania sposobu Volharda, zmodyfikowanego przez Wolffa, należy według komisji odważyć badanego produktu 1 g, 0,5 g lub 0,3 g zależnie od tego, czy zawartość manganu w próbce wynosi 0—20%, 20—50, czy też 50% i więcej. Po rozpuszczeniu substancji w 20 cm³ kwasu solnego o ciężarze właściwym 1,19 należy roztwór utlenić 1 g chloranu potasu, a gdy wydzielanie się chloru w znacznej części przemianie, rozcieńczyć wodą i przesączyć do obszernej parownicy, przemywając szklak wodą zakwaszoną kwasem solnym. Do przesączu dodaje się ponownie 20 cm³ kwasu solnego i 3 g chloranu potasu i ogrzewa się parownicę do zupełnego wypędzenia chloru i odparowania cieczy do 100 cm³. Stężony ten roztwór przenosi się następnie do kolby litrowej Erlenmeyera, zagotowuje i wśród ciągłego mieszania dodaje stopniowo niewielkimi porcjami tlenku cynku, rozrobionego z wodą, aż do całkowitego strącenia żelaza, o czym świadczy raptowne zjaśnienie osadu. Płyn ponad osadem powinien przedstawiać ciecz bezbarwną i przejrzystą; mleczne zmętnienie cieczy należy usuwać przez ostrożne dodawanie rozcieńzonego kwasu solnego. Zawartość kolby rozcieńczamy wodą do 400 cm³ i ogrzamy do 80° C. Płyn mianujemy roztworem nadmanganianu potasu aż do różowego zabarwienia cieczy, które nie powinno niknąć po energicznym skłóceniu płynu. Roztwór nadmanganianu potasu przygotowuje się przez rozpuszczenie 9 g tej soli w 1 litrze wody. Miano roztworu tego, nastawione na żelazo lub kwas szczawowy, wymaga poprawki, ponieważ w mianowaniu manganu nie wytwarza się wyłącznie tylko dwutlenek manganu. Poprawka ta wynika już z samego roztworu nadmanganianu, gdyż niejednokrotnie stwierdzono, że 100 cm³ dowolnego roztworu kameleonu po zredukowaniu na tlenek manganowy nie wymagają do zmianowania, jak z obliczenia wypada 66,66 cm³ lecz tylko 66 cm³ tego samego roztworu nadmanganianu.

Ledebur natomiast utrzymuje, że miano ustawione względem żelaza, pomnożone przez współczynnik 0,2946 wykazuje właściwą zawartość manganu, jeżeli tylko wszystkie chlor został wygotowany przed mianowaniem, tlenek cynku nie dodany w nadmiarze, a płyn podczas mianowania kameleonu utrzymywany był w ciągłym lekkim wrzeniu. Schöffel i Donath wprowadzili zmianę w sposobie nadmanganianowym, polegającą na tem, że odmierzaną część utlenionego chloranu potasu roztworu zobojętniają w przybliżeniu sodą i dodają niewielki nadmiar tlenku cynku. W drugiej kolbie ogrzewają prawie do wrzenia 200—300 cm³ wody, 30 cm³ nasyconego roztworu siarczanu cynku i odmierzoną ilość mianowanego roztworu kameleonu. Do tej mieszaniny dodają zobojętniony roztwór badanej próbki, ogrzewają do wrzenia i mianują nadmiar kameleonu roztworem kwasu arsenawego (1,5—1,8 g As₂O₃ w 1 l H₂O). Schöffel i Donath postępują więc w podobny sposób jak C. Meincke, który badany roztwór manganu wprowadza do roztworu kameleonu, a nadmiar jego oznacza roztworem chlorku antymonowego.

W celu uproszczenia sposobu nadmanganianowego M. A. Reis proponuje rozpuszczać 1 g żelaza w 25 cm³ mieszaniny, składającej się z 275 objętości wody, 125 objętości kwasu azotowego o c. wł. 1,4 i 100 obj. stężonego kwasu siarczanego. Po odparowaniu roztworu w parownicy aż do wydzielania się pary kwasu siarczanego, pozostałość należy rozcieńczyć 100 cm³ wody i 10 cm³ mieszaniny kwasów, przelać do kolby Erlenmeyera, ogrzać, a następnie dodać 3 g nadtlenku baru i 5 cm³ stężonego kwasu azotowego; wreszcie gotować przez 2—3 minut. Tak utleniony płyn należy rozcieńczyć 300—400 cm³ wody, ogrzanej do 90° C., zobojętnić tlenkiem cynku i mianować kameleonem, którego roztwór do analizy ferromanganu lub żelaza zwiercielistego powinien zawierać w 1 cm³ 0,005 g manganu, do analizy zaś surowca lub żelaza zlewnego—0,001 g.



Sposób chloranowy H. Hampego i M. Ukena polega na strąceniu manganu pod postacią dwutlenku z roztworu azotanów zapomocą chloranu potasu. Przesączony osad rozpuszcza się następnie w kwaśnym roztworze mianowanego siarczanu żelaza, którego nadmiar oznacza się roztworem kameleonu. Badany roztwór powinien zawierać wyłącznie azotany; kwas siarczany w niewielkich ilościach nie wpływa ujemnie na wynik oznaczenia, natomiast kwas solnego należy unikać.

W zastosowaniu sposobu tego należy zarówno ilość użytej do analizy substancji, jak i kwasu azotowego normować według przypuszczalnej zawartości manganu w badanej próbce. I tak należy rozpuszczać 5 g stali, 0,5 g żelaza zwierciedlistego, 1 g żelaza tomasowego lub 0,3 g ferromanganu w 70 cm³ kwasu azotowego o ciężarze właściwym 1,2, dodając go we wszystkich przypadkach za wyjątkiem ferromanganu nie odrazu, lecz porcjami. Następnie ciecz, ogrzewaną przez minutę do wrzenia, należy cokolwiek ostudzić, dodać do niej 11 g chloranu potasu i ponownie gotować na niezbyt silnym płomieniu, aż do odparowania cieczy do objętości 30 cm³. W analizie ferromanganu odparowywać należy tak długo, dopóki jest to możebne.

Surowca rozpuszczać należy 2 g w 50 cm³ kwasu azotowego, a po odparowaniu połowy kwasu, zawartość kolby rozcieńczyć 100 cm³ wody gorącej. Po przesączeniu cieczy przez podwójny sączek i odparowaniu do objętości 40 cm³ należy dodać 11 g chloranu potasu, i postępować dalej tak, jak w innych próbach. Po osadzeniu manganu stężony roztwór rozcieńcza się ostrożnie wodą tak, by nie poruszyć osadu, ciecz samą zlewa się przez podwójny sączek, następnie dopiero przenosi się do niego osad i przemywa go ostrożnie 4 razy wodą. Ledebur zaleca przemywać tak długo, dopóki przesącz nie przestanie zabarwiać roztworu krochmalu z jodkiem potasu.

Przemyty osad rozpuszcza się następnie w odmierzonej ilości siarczanu żelazawoamonomowego (14,3 g soli i 10 cm³ stężonego kwasu siarczanego w 1 l wody) w ten sposób, że 10 cm³ tego płynu wlewa się do kolby, do której spłókuje się osad po przebicciu sączka; sączek zwilża się tymże roztworem siarczanu żelaza, przemywa wodą i dodaje do kolby taką jeszcze ilość roztworu siarczanu żelazawoamonomowego, by osad całkowicie się rozpuścił, zakwasza się kwasem siarczanym (1,15 g w 1 l wody).

Miano kameleonu ustawione względem żelaza i pomnożone przez współczynnik 0,491, wyraża według Ledebura właściwe miano na mangan. Sposób chloranowy nadaje się zdaniem Ledebura tylko do analiz gatunków żelaza o małej zawartości krzemionki i pozbawionych grafitu.

Badając stopień utlenienia osadu manganowego strąconego zapomocą chloranu potasu, F. A. Gooch i M. Austin stwierdzili, że osad taki nie posiada stałego składu chemicznego. W badaniach swych posiłkowali się oni zarówno sposobem Pickeringa, polegającym na rozkładaniu wyższego tlenku zakwaszonym roztworem jodku potasu i oznaczaniu wydzielonego jodu tiosiarczanem, jak również zmodyfikowanym nieco sposobem Deshayesa, według którego działali tlenkami w obecności kwasu siarczanego na kwas arsenawy; roztwór po dodaniu dostatecznej ilości kwasu winnego zobojętniali kwaśnym węglanem potasu i nadmiar kwasu arsenawego oznaczali jodem. Otrzymawszy obudwoma temi sposobami dostatecznie zgodne wyniki analizy osadu MnO₂, powstałego przez strącenie nadmanganianu potasu siarczanem manganu, przeszli autorowie do badania osadu strąconego chloranem potasu i tu stwierdzili, że przeciętnie na 0,12 g Mn otrzymuje się 0,0017—0,0056 Mn zamała, co zdaniem ich świadczy o tem, że stopień utlenienia manganu w tym osadzie nie odpowiada dwutlenkowi. A. Carnot natomiast twierdzi, że przez strącenie manganu chloranem potasu powstaje czysty dwutlenek, o ile osad przemywany będzie naprzód zimną, a następnie wrzącą wodą; osady zaś otrzymane przez strącenie manganu bądź to wodą utlenioną w amoniakalnym roztworze, bądź też bromem i amoniakiem odpowiadają wzorowi 5MnO₂ · MnO. Często w praktyce stosowany, zwłaszcza w badaniu całego szeregu próbek na zawartość manganu, spo-



sób I. i H. S. Pattinsonów polega na tem, że mangan strąca się pod postacią dwutlenku w obecności dostatecznej ilości chlorku żelaza zapomocą roztworu chlorku wapna lub wody bromowej w temperaturze 60—70° C. W tym celu badaną próbkę, która nie powinna zawierać więcej nad 0,25 g manganu, rozpuszcza się w kwasie solnym i utlenia 3—4 cm³ kwasu azotowego. Jeżeli próbka zawiera więcej manganu niż żelaza, to dodaje się taką ilość roztworu chlorku, ażeby zawartości manganu i żelaza w przybliżeniu były jednakowe. Nadmiar wolnego kwasu zobojętnia się węglanem wapnia, aż do wystąpienia słabego różowego zabarwienia, które niszczy się następnie przez dodanie kilku kropel kwasu solnego. Następnie dodaje się 30 cm³ roztworu chlorku cynku, zawierającego mniej więcej 0,5 g cynku metalicznego, ogrzewa do wrzenia i rozcieńcza wrzącą wodą do 300 cm³, poczem dodaje się 60 cm³ roztworu wapna bielącego i wreszcie 3 g węglanu wapnia, rozrobionego 15 cm³ wrzącej wody. Po całkowitem wydzieleniu się dwutlenku węgla zawartość kolby należy kilkakrotnie wymieszać, dodać następnie 2 cm³ alkoholu metylowego i mieszać ponownie. Tak otrzymany osad przenieść do dużego sączka i przemywać najpierw zimną wodą, a następnie ogrzaną do 65° C. tak długo, dopóki przesącz nie przestanie oddziaływać na roztwór krochmału z jodkiem potasu. Gdy osad należycie został przemyty umieszcza się go wraz z sączkiem w naczyniu zawierającym odmierzoną ilość zakwaszonego kwasem siarczanym siarczanu żelazawego, a po rozpuszczeniu się osadu rozcieńcza zimną wodą i nadmiar siarczanu żelazawego oznacza dwuchromianem potasu. W celu przyrządzenia roztworu chlorku wapna rozpuszcza się 33 g w 1 l wody, roztwór przesącza, a niezbędną do strącenia manganu ilość tego roztworu zakwasza się kwasem solnym do wystąpienia zielono-żółtego zabarwienia. Do strącania manganu wodą bromową używa się 90 cm³ roztworu, zawierającego 22 g bromu w 1 l wody. Temperatura płynu po strąceniu manganu nie powinna przewyższać 77° C.

L. E.

(D. c. n.)

Rozwój przemysłu chemicznego nad Górnym Renem ¹⁾.

(C. d.). Według odczytów Henryka Caro skreślił **dr. J. Berlinerblau**.

W Mundenheimie pod Ludwigshafenem założona została w 1891 r. fabryka czystego kwasu karbolowego przez d-ra Raschiga, który poprzednio zajmował stanowisko dyrektora oddziału anilinowego w B. F. A. S. Fabryka ta z produkcją dzienną 5000 kg fenolu krystalicznego jest obecnie największa w tym rodzaju. Również i ona jest dzieckiem przemysłu barwników smołowych. Jeszcze w zaraniu tego przemysłu, przed aniliną, kwas karbolowy miał znaczenie substancji macierzystej barwnikowej, albowiem z niej to otrzymywano kwas rozolowy (koralinę) i kwas pikrynowy. Badania nad tworzeniem się kwasu rozolowego doprowadziły do oczyszczania karbolu surowego od krezolów i dopiero po otrzymaniu chemicznie czystego produktu znalazł on zastosowanie w medycynie, jako środek antyseptyczny (Lister). Podobnie się rzecz miała z kwasem pikrynowym; był to właściwie pierwszy barwnik sztuczny, który znalazł zastosowanie w farbiarstwie, jego zaś własności wybuchowe, dla których dziś jedynie jest wytwarzany, dopiero znacznie później zostały zużytkowane.

Fabryka d-ra Raschiga produkuje po części syntetyczny fenol z benzolu, po części przerabia surowe oleje karbolowe pochodzenia angielskiego, a pokrywa znaczną część zapotrzebowania tego produktu oprócz dla przemysłu barwników, także dla celów antyseptyki, dla przemysłu preparatów farmaceutycznych, jakoteż i wybucho-

¹⁾ Przerwa w druku tego artykułu została spowodowana przez okoliczności, niezależne od Autora (przyp. red.).



wych. Największe zapotrzebowanie tego artykułu stanowią fabrykacye kwasów pikrynowego i salicylowego.

Z początku fabryka ta, powstała z inicjatywy B. F. A. S., była tylko pomocniczą do produkcji barwników, potem stała się jednak zupełnie samodzielną i dziś zasilą swoją wytwórczością całą kulę ziemską. Szczególne warunki musiały tu sprzyjać, aby gałąź tak specjalnego artykułu mogła się do tego stopnia rozwinąć; fabryka zatrudnia 4 chemików, inżyniera i 100 robotników.

Krok w krok za nowymi odkryciami na polu barwników musiała też postępować i technika destylacji smoły; trzeba było wciąż ulepszać metody wydzielania i oddzielania produktów destylacji, którymi się przemysł barwników posługiwał. Z postępem czasu zapotrzebowanie nie ograniczało się już tylko na benzolu i fenolu, ale żądano także naftalinu i antracenu, a zamiast mieszanin o zmiennej zawartości substancji pożytecznych, zaczęto się domagać produktów czystych, t. j. inwidualnych chemicznych, osobnych izomerów i homologów.

Aby zasilac rozrosłe już drzewo nowymi sokami, korzenie coraz bardziej musiały się rozprzestrzeniać i wzmacniać. To też rozwój, którego zaznał przemysł barwników smołowych na lewym brzegu Renu, zaczął wpływ swój wywierać i na drugą stronę rzeki. W Lindenhofie pod Mannheimem dr. Propfe w 1872 r. założył destylację smoły, która w 4 lata później doszczętnie została spalona. Odbudowuje ją jednak już w następnym roku dyrektor fabryki alizaryny, dr. Weyl, a przedsiębiorstwo to rozwija się tak dobrze, że zakłada w 1879 r. nową filię fabrykacyjną w Künningen w Alzacji, następnie drugą w 1884 r. w Duisburgu n/R. i jeszcze trzecią w Waldhofie pod Mannheimem w 1889 r. Produkty destylacji, otrzymane w tych pojedynczych fabrykach wraz jeszcze z surowcami destylatami zagranicznego pochodzenia, spływają do zakładu w Mannheimie, gdzie podlegają rozmaitym procesom oczyszczania, aby wystąpić na rynek handlowy w stanie możliwie czystym. Jako ilustracya rozwoju tego przedsiębiorstwa może posłużyć następujące porównanie: w 1877 r. destylowano w fabryce manneimskiej 2000 t, a w 1903 r. w trzech filiach razem 66 000 t smoły węglowej.

W 1902 r. przedsiębiorstwo to przeszło na towarzystwo akcyjne pod firmą „Chem. Fabr. Lindenhof, C. Weyl i Co. A. G.“, a kierownikami fabryki są dziwnym zbiegiem okoliczności dwaj chemicy, synowie pierwszych założycieli fabryki anilinowej: Dyckerhoff i Clemm. Charakterystycznym jest też rysem tego przemysłu, że się go trzymają dwie i trzy generacye, całe rodziny chemików, ze sobą bądź to spokrewnione, bądź też związane tradycją wspólnej pracy i walki.

Powracając do wielkiego przemysłu chemicznego, nie możemy zamilczeć o walkach, jakie tu się staczały. Okres siódmego dziesięciolecia staje się z rozmaitych powodów przełomowym dla tego przemysłu nad Górnym Renem, a zmiany od najwyższego powodzenia do zupełnego upadku pojedynczych firm następują dość szybko po sobie.

Zaraz po zorganizowaniu się towarzystw B. F. A. S wszczyna się ogromna walka konkurencyjna z związkiem fabryk chemicznych. Daje ona się też temu ostatniemu we znaki, bo od r. 1867 do 1872 zyski się coraz bardziej uszczuplają, a dywidenda spada z 30% na 20% i niżej. Po czterech latach walki konkurencji się jednak godzą i ustanawiają ceny sprzedażne na zasadzie wspólnego porozumienia. Zyski na razie się powiększają, ale już w następnym roku pojawiają się groźniejsze chmury na horyzoncie. Fabrykacya niemiecka sody chwieje się silnie z powodu obniżenia cel wchodowych na sodę paloną, czyli kaleynowaną. Od tej chwili import sody angielskiej znacznie się powiększa, kosztem produkcji niemieckiej. Niejedna fabryka musiała zamknąć produkcyę tego artykułu ¹⁾.

¹⁾ Cło zostało znizone z 4 marek do 1,5 mk. za 100 kg.

Produkcya sody w Niemczech wynosiła w 1872 r. 58 000 t, a w 1877 spadła na 42 000 t. W tymże okresie import podniósł się z 14 400 t do 32 100 t.



Położenie to stało się tem kłopotliwsze, że w 1873 r. powstała nowa duża konkurencja w Rheinau w pobliżu Mannheimu p. f. „Chem. Fabr. Rheinau“. Pod kierunkiem energicznego bardzo dyrektora, d-ra Filipa Pauli, zaprowadzono tu na wzór najnowszych angielskich fabryk produkcję na wielką skalę sody kalcynowanej i kaustycznej, chlorku wapna, kwasu siarkowego i t. p. artykułów. Na zły czas natrafiło jednak to nowe przedsiębiorstwo. W tymże roku nagłym pojawieniem się okazów sody Solvaya na wystawie powszechnej w Wiedniu zadokumentowano znaczenie metody amoniakalnej.

Metoda ta, opracowana i wypróbowana przez szereg lat poniekąd w tajemnicy, została odznaczona dyplomem honorowym na wystawie w Wiedniu. Od tego to czasu datuje się walka metody Solvaya z procesem Leblanca¹⁾. Do roku 1878 cena sody kalcynowanej utrzymywała się średnio na 200 markach za tonę, odtąd zaczęła jednak spadać raptownie i w r. 1886 już wynosi tylko 80 marek.

Skutkiem zwycięstwa Solvaya nad Leblankiem, powodzenie, którem się z początku cieszyło przedsiębiorstwo w Rheinau silnie ucierpiało. Oprócz tego przyłączyły się do tego jeszcze inne niefortunne okoliczności. Główny kierownik, dr. Pauli, opuszcza fabrykę, aby przyjąć naczelne stanowisko w „Höchster Farbwerke“. Po jego zaś wyjściu w Rheinau zaczęto wyrabiać preparaty farmaceutyczne i fotograficzne, a nowy ten dział fabrykacji utrudnia do tego stopnia i tak już kłopotliwe położenie przedsiębiorstwa, że towarzystwo widzi się zmuszone w 1886 r. likwidować swe interesy.

W następnym roku fabryka przechodzi w ręce nowego towarzystwa akcyjnego, które oddziela fabrykację sody i kwasu siarkowego, oddając je Robertowi Hasenclewerowi, ten zaś zamienia je na filię towarzystwa „Rhenania“ z Akwizgranu.

Pozostawiając przy sobie tylko fabrykację preparatów chemicznych, przedsiębiorstwo i w nowej formie nie znajduje szczęścia, a duże nadzieje, pokładane na rozwój portowej siedziby Rheinau, idą tymczasem w niwecz — towarzystwo w 1902 r. bankrutuje.

Położenie nad tak wielką arterią komunikacyjną, jaką stanowi Ren, przywabia jednak coraz to nowe kapitały, to też niespełna w rok po upadku fabryki Rheinau, nabywa ją znana firma chemiczna z Berlina „Kunheim i S-ka“. I zaraz też podniosły się szanse rozwoju tej miejscowości, w ślad bowiem za silniejszym przedsiębiorstwem idą drugie; dosyć powiedzieć, że już się tu planuje założenie filii drugiego wielkiego przedsiębiorstwa berlińskiego z przemysłu barwnikowego, mianowicie towarzystwo „Act. Ges. f. Anilinfabrication“.

¹⁾ Reakcja węgla amonu na sól kuchenną była odkryta w 1811 r., przez sławnego uczonego optyka Fresnela, który się zwierzył z tem odkryciem współpracownikom i przyjaciółom Leblanca (Darcetowi i Vauquelinowi). Było to akurat w chwili, kiedy „l'Institut de France“ polecił Darcetowi zdać raport o wynalazku Leblanca. Trudności manipulowania amoniakiem były głównym powodem, że reakcja Fresnela nie wypłynęła na wierzch. Między odkryciem Fresnela a patentem Solvaya znajduje się cały szereg prób, dokonanych głównie w Anglii, ale także i we Francji i w Niemczech, w celu zużytkowania reakcji amoniakalnej; wszystkie te próby jednak na większą skalę w życie wprowadzone nie zostały. Pierwszy patent (w Belgii) Solvaya datuje się z r. 1861, a pierwszą fabrykę puszcza on w ruch w Couillet w 1865 r.

Ludwik Mond, który zadał sobie tyle trudu w celu regeneracji siarki z odpadków fabrykacji sody Leblanca, zgłasza się w 1872 r. do Solvaya, aby mu przyznać wyższość jego metody temi słowy: „il est vexant de se donner autant de peine pour retirer de ces mares le soufre qui a été introduit si péniblement dans la réaction... je préfère fabriquer la soude elle-même et je viens pour m'entendre avec vous“. Już w następnym roku Mond założył fabrykę sody Solvaya w Anglii w Northwich u wrót warowni Leblanca. (Według odczytu Solvaya na V-ym zjeździe powszechnym chemii stosowanej w Berlinie).



Aby uzupełnić szkic rozwoju przemysłu chemicznego tej okolicy, musimy zwrócić jeszcze uwagę na szereg dużych przedsiębiorstw, znajdujących się po części w „Rheinau“, a głównie w „Waldhof“.

Już w zaraniach przemysłu chemicznego ostatnia ta miejscowość odgrywała, jak to wyżej widzieliśmy, ważną rolę; obecnie, dzięki wybudowanemu tutaj portowi przemysłowemu, skorzystano ze starego łożyska Renu, aby połączyć wodą Neckar z Renem—położenie „Waldhofu“ nabrało jeszcze większego znaczenia. To też obok starszych przedsiębiorstw powstają tu coraz to nowe, a dla szkicu naszego wystarczy, jeżeli wyliczymy najważniejsze.

Jedną z najstarszych fabryk Waldhofu, bo datującą się z r. 1854, jest filia sławnego francuskiego towarzystwa wyrobu szkła lustrzanego w St. Gobain. Położenie nad Renem i znaleziony w pobliżu doskonały piasek do szlifowania skłoniły to towarzystwo do założenia tu fabryki. Wobec produkcji rocznej około 1,5 mil. marek 400 robotników znajduje tu zajęcie. Towarzystwo to odznacza się wielką troskliwością o dobro robotników, a urządzenia jego sanitarne służyły zawsze za wzór innym fabrykom. Już w początku ostatniego 10-lecia w. ub. zarzucono tu sposób podlewania szkła rtęcią, jako niekorzystnie oddziaływający na zdrowie robotników¹⁾. Od tego czasu stosowana jest metoda posrebrzania Liebiga, ulepszona przez Petitjeana (1854 r.), a posługująca się do redukcji srebra roztworem kwasu winnego, wystawionego przez dłuższy czas na działanie słońca.

Przedsiębiorstwo to zachowało w Waldhofie po dziś dzień charakter francuskiej kolonii: robotnicy, przez kilka generacyj przywiązani do fabryki, używają języka ojczystego, cała administracja, a nawet nazwy ulic na terenie fabrycznym są francuskie.

Idąc dalej brzegiem „starego“ Renu, dochodzimy do fabryki chemicznych preparatów dla farmacy i techniki „C. F. Boehringer i S-wie“, największej producentki chininy. Jedynym jej właścicielem (od 1892 r.) jest dr. Fryderyk Engelhorn, najstarszy syn zasłużonego fundatora przemysłu barwnikowego, a pod jego to kierownictwem przedsiębiorstwo, które opierało się wyłącznie na produkcji chininy i pokrewnych alkaloidów, rozrosło się znacznie, wprowadzając coraz to nowe artykuły, opracowane przez cały sztab wykształconych chemików. Jakkolwiek więc specjalnością tej firmy pozostają i nadal alkaloidy i glikozydy, to obok tego wyrabia ona rozmaite ekstrakty farmaceutyczne, następnie zaś syntetyczne substancje zapachowe, a z większych artykułów technicznych: eter, chloroform i glicerynę, tę ostatnią z łągów, dostarczonych przez mydlarnie okoliczne.

Produkcya artykułu głównego, t. j. chininy, wynosi około 60000 kg (wartości około 2 mil. mk.) rocznie, a wraz z fabrykami chininy frankfurcką i brunszwicką firma Boehringera zaspakaja większą część zapotrzebowania całego świata tego środka leczniczego. Wszelkie usiłowania, datujące się od czasu pierwszych syntez sztucznych, w celu otrzymania tego alkaloidu tą drogą nie zostały jeszcze uwieńczone pomyślnym rezultatem. Ale tak samo, jak w chemii barwników na skutek podjętych robót syntetycznych w celu otrzymania najbardziej pożądaných reprezentantów naturalnych, powstało mnóstwo barwników sztucznych, w naturze wcale nie egzystujących, tak i tu, w chemii alkaloidów, działo się podobnie, a staraniom otrzymania chininy sztucznej zawdzięczamy odkrycia tego rodzaju leków, jak antypiryna, fenacetyna i t. p. Pomimo jednak wszystkich zalet syntetycznych środków przeciwgorączkowych, chinina wciąż jeszcze pozostała niedościgniona w swoim działaniu i stanowi nadal pożądaną wabik dla chemików „syntetycznych“.

Jak w każdej większej fabryce chemicznej niemieckiej, tak i tu u Boehringerów panuje stała i coraz to większa łączność pomiędzy pracownikami naukowymi a prze-

1) W niektórych państwach podlewanie luster rtęcią jest dziś prawem wzbronione.



mysłem fabrycznym. I tak od dłuższego już czasu chemicy tej fabryki pracują na polu zasad ksantynowych, inaugurowanem przez Emila Fischera, a jednym z rezultatów, stosowanych tu na większą skalę, jest fabrykacja kofeiny z kwasu moczowego, przez Wöhlera i Liebiga onego czasu z guana otrzymanego. Jest to niemniej dziwna przemiana, której dokonała nowoczesna sztuka „czarnoksiężska“, jak wytworzenie z czarnej cuchnącej smoly jaskrawych barwników lub odurzających pachnidel, przesłodkiej sacharyny lub uśmierzającej gorączkę antypiryny!

Jeszcze na innym, najmodniejszym polu, pracownia tej fabryki jest zajęta — na polu elektrochemii. Kilku chemików opracowuje tu specjalnie stosowanie prądu elektrycznego dla przemysłu chemii organicznej i tak powstała tu niedawno próbna instalacja dla fabrykacji aniliny zapomocą elektrolizy z równoczesnem wytwarzaniem chloru i alkaliów¹⁾.

Fabryka Boehringerów zajmuje 400-u robotników i 65-u rzemieślników z roczną płacą 450 000 marek. Ogółem pracuje tu 31 chemików, z których 9 zajętych jest w pracowni „naukowej“, a 4 w laboratorium robót elektrochemicznych.

Wartość przerobionych rozmaitych tylko drogerij wynosi z górą 2¹/₂ mil. marek rocznie.

W sąsiedztwie tej fabryki znajduje się inna, w swoim rodzaju również jedno z największych w Europie przedsiębiorstw, a mianowicie fabryka celulozy „Waldhof“. I tu znowu spotykamy się ze znanem nazwiskiem Clemmów. Przyczyniwszy się z tak wielkiem powodzeniem do utworzenia przemysłu barwnikowego, dr. Karol Clemm zakłada w 1884 r. wraz z kupcem mannheimskim, Karolem Haasem towarzystwo akcyjne fabrykacji masy drzewnej. Fabryka, pracująca według metody bisulfitowej, rozwija się szybko. W r. 1886 miała produkcję zaledwie 4100 t celulozy a stopniowo podniosła ją do 50 000 t za rok 1903. (C. d. n.)

PSEUDO-KWASY.

(Dok.).

III. Wykrywanie pseudokwasów drogą pomiarów optycznych (metoda różniczkowa).

Jak wiadomo, pomiary współczynników załamania pozwalają bardzo często stwierdzić lub sprawdzić wzory związków organicznych, dla większości bowiem przypadków prostych załamanie cząsteczkowe daje się obliczyć z załamań atomowych. Nie stosuje się to jednak do tych np., związków, które zawierają takie rodniki odjemne, jak CN lub NOH, lub wreszcie pewne podwójne wiązania. I w takich jednak razach

możliwe jest rozwiązanie: mamy, dajmy na to kwas RH, tworzący sól normalną RNa, bez przegrupowania, w takim razie różnica Δ załamywań cząsteczkowych soli RNa

¹⁾ O przysłowiowej specjalizacji przemysłu niemieckiego nie może tu już być mowy, skoro, jak to widzimy np. u Boehringerów, fabryki przeprowadzają najróżnorodniejsze badania próbne i ogromnym nakładem urządzają próbne instalacje dla produktów lub metod, nie wchodzących napozór w zakres ich działania.

Na zjeździe zeszłorocznym w Mannheimie dr Buchner przedstawił zebraniu nowe naczynia gliniane dla przemysłu chemicznego. Naczynia te, skutkiem zawartości korundu, otrzymanego po spaleniu termitu Goldschmidtowskiego, mają własność wielkiej wytrzymałości na zmianę temperatury i działanie kwasów i alkali. Otóż nad tym wynalazkiem pracował dr. Buchner przez 6 lat w laboratorium fabrycznym Boehringerów, a zdawałoby się napozór, że fabryka alkaloidów nie ma nic wspólnego z wyrobami ceramicznymi.



i kwasu RH, odniesionych do tych samych warunków, powinna być zależna jedynie od Na i H, a więc będzie stała dla wszystkich kwasów normalnych. Doświadczenia wykazały, że tak jest w istocie i wyjątek stanowią jedynie kwasy silnie zjonizowane. W szeregu octowym, np. $\Delta = 1,6$, kwas kakodylowy, o zupełnie odmiennej budowie, daje tę samą liczbę.

Przypuścimy teraz, że kwas ulega przegrupowaniu w czasie przejścia w stan soli, że więc postać RH daje aci R'Na. Na współczynnik załamania znaczny wpływ wywierają zmiany w ugrupowaniu wiązań oraz zmiany wartościowości; wobec tego załamanie odpowiadające R' znacznie różni się będzie od załamania dla R, otrzymamy więc na Δ wartość znacznie odmienną od 1,6. Badanie w tym kierunku podjęte przez Th. Müllera ¹⁾ sprawdziły słuszność jego wywodów, stając się bardzo pożyteczną metodą do wykrywania tautomerii. Też same metody użyli, np. Brühl i Schröder ²⁾ do stwierdzenia natury pseudokwasowej estru kamfokarbonowego i octooctowego.

IV. Anomalne współczynniki termiczne.

Stała powinowactwa kwasu K i ciepło jonizacji q mogą być obliczone ze wzoru van t'Hoffa:

$$q = - \frac{2T^2 dk}{KdT}$$

Dla kwasów zwykłych ciepło jonizacji (które możemy zresztą obliczyć z pomiarów ciepła zobojętniania) wynosi zaledwie około 500 cal. g i K nie ulega dużym zmianom. Jeżeli jednak jonizacji towarzyszy przegrupowanie, wówczas q zawierać będzie oczywiście i ciepło przegrupowania i K może ulegć znacznej zmianie. T. Müller i Bauer ³⁾ sprawdzili wzór van't Hoffa dla kilku estrów oksymidowych, oznaczając wartość K z jednej strony z przewodnictwa według Ostwalda, z drugiej zaś z pomiarów termochemicznych, przyczem obiema drogami otrzymali bardzo zgodne liczby. Doświadczenia powyższe wykazały naprzód, że badane przez wymienionych autorów związki rzeczywiście należą do grupy pseudokwasów, powtórnie dowiodły, że mamy prawo i do pseudokwasów stosować te metody, jakie zostały wypracowane dla kwasów zwykłych.

W zdumiewającej z ostatnim wnioskiem sprzeczności znajdują się badania, dotyczące t. zw. hydrolizy anomalnej.

V. Hydroliza anomalna.

Jeżeli kwas jakiś jest znacznie słabszy od kwasu octowego, to łatwo wykazać, że roztwór soli sodowej tego kwasu będzie posiadał odczyn alkaliczny (ftaleina). Mówimy wtedy, że sól uległa hydrolizie częściowej, przyczem istnieje zawsze pewna zależność między stałą powinowactwa K a stałą hydrolizy L. Niech jakiś kwas jednozasadowy AH, bardzo słaby, daje jony \bar{A} i \bar{H} . Równowaga kwasu wyraża się wtedy: $AH \rightleftharpoons \bar{A} + \bar{H}$, a hydroliza soli sodowej odbywa się według: $ANa + H_2O \rightleftharpoons AH + NaOH$, czyli, co na jedno wychodzi: $\bar{A} + H_2O \rightleftharpoons AH + \bar{OH}$.

Wyrażając stężenia przy pomocy symbolów, umieszczonych w nawiasach, możemy napisać znane zależności:

$$\frac{[A][H]}{[AH]} = K; \quad \frac{[AH][OH]}{[A]} = L,$$

¹⁾ C. R. 134, 664. Bul. Soc. Chim. 27, 1019. ²⁾ Z. f. physik. Ch. 50 i p. Chemik Polski, tom IV, str. 85. ³⁾ J. de Ch. Phys., II, 1904, 470.



ponieważ zaś dla wody mamy $[H][OH] = e$ (w $25^{\circ} C. = 1,2 \cdot 10^{-14}$), więc $KL = e$. Innemi słowy stała hydrolizy jest odwrotnie proporcjonalna do stałej powinowactwa kwasu; zależność tę sprawdzono dla kwasu octowego, borowego, kakodylowego i wielu innych.

Obierzmy za jednostkę porównawczą kwas octowy, dla którego w 25° mamy: $k = 1,8 \cdot 10^{-5}$; $e = 1,2 \cdot 10^{-14}$, więc $L = 6,6 \cdot 10^{-10}$. A więc zawsze, o ile tylko mieć będziemy do czynienia z kwasem słabszym od kwasu octowego ($K < 1,8 \cdot 10^{-5}$), powinniśmy spodziewać się hydrolizy w 25° wyższej od octanu sodu (czyli winno być $L > 6,6 \cdot 10^{-10}$). Hantzsch ¹⁾ dla całego szeregu pseudokwasów otrzymał wyniki wręcz przeciwne; okazało się, że pomimo, iż kwasy badane były słabsze od kwasu octowego, to jednak sole sodowe były zupełnie obojętne ²⁾, obojętniejsze od octanu sodowego.

Dwunitroetan np. w roztworze wodnym prowadzi gorzej od fenolu; ponieważ zaś fenolan sodu w pewnym stężeniu w ilości 3% uległ hydrolizie, należało się spodziewać, że w tychże warunkach sól sodowa dwunitroetanu wykaże znacznie wyższy współczynnik hydrolizy; tymczasem hydroliza była tak nieznaczna, że współczynnika oznaczyć wprost nie było można, niewątpliwie był on jednak mniejszy, niż dla octanu sodowego.

Tę właśnie anomalję Hantzsch uważa za charakterystyczną dla pseudokwasów i przyjmuje, że postać „aci“ soli (np. $CH_3 \cdot CH : NO \cdot ONa$) odpowiada kwasowi „aci“ (np. $CH_3 \cdot CH : NO \cdot OH$), który niewątpliwie jest znacznie silniejszy od pseudokwasu wyjściowego ($CH_3CH_2 \cdot NO_2$).

Tłumaczenie takie powyższej anomalii nie jest jednak bez zarzutu. Kaufmann ³⁾ wykazał, że wzory zasadnicze nie są zależne od budowy soli i kwasu i że zawsze winno być $KL = e$. Dotąd też znamienna ta sprzeczność nie została wyjaśniona.

VI. Wnio ski.

Takie są główniejsze metody, służące do wykrywania pseudokwasów; możemy je określić, używając wyrażenia matematycznego, że każda z nich pozwala na stwierdzenie dostatecznych warunków istnienia przegrupowania.

Wogóle jednak żaden z pośród tych warunków nie jest koniecznym, i w rzeczy samej tego lub innego brak dla większości pseudokwasów. Wobec jednak poważnej liczby powyższych warunków, możemy bez zbytej obawy uznać kwas jakiś za normalny, jeżeli żadna z pięciu wymienionych metod nie da odpowiedzi przeczącej. Odwrotnie też powinniśmy ciała, uważane dotąd za normalne, umieścić pośród pseudokwasów, jeżeli uda się nam stwierdzić obecność własności anomalnych.

Tak więc pseudokwasy w roztworze wodnym (lub w jakimś ośrodku jonizującym) zawierają widocznie tylko dwa rodzaje cząsteczek, zwykłą niezjonizowaną i „aci“ zjonizowaną. Jeżeli kwas przewodzi dobrze, wtedy przeważa postać „aci“, (np. nitroform, cyanoform i t. d.). Jeżeli przewodnictwo kwasu jest nieznaczne, wtedy istnieje on głównie pod zwykłą postacią, z nieznaczną domieszką „aci“ (np. p-nitrofenol, oksymidoketony, nitraminy, estry alkilocyanooctowe). Wreszcie jeżeli przewodnictwo nie daje się zauważyć, wtedy praktycznie związek istnieje pod postacią zwykłą: pseudo (np. nitrometan, dwunitroetan, kwas pruski, ester cyanooctowy, malonowy). Wprowadzenie metalu do cząsteczki pseudo-kwasu, szczególnie metali alkalicznych i ziem alkalicznych, wywołuje natychmiasowe przegrupowanie, czy to w ośrodku jonizującym czy nie.

W szeregu elektrochemicznym metali (szereg Volty lub Nernsta) znajdujemy na czele metale alkaliczne i metale ziem alkalicznych, dalej Al, Zn, Fe, Pt, następnie wódór, poczem miedź, rtęć i srebro. Widzimy, że metale poprzedzające wódór wywołują

¹⁾ Ber., 35, 210. ²⁾ T. j. roztwory ich nie reagowały alkalicznie, co by musiało mieć miejsce, gdyby uległy hydrolizie. ³⁾ Z. f. phys. Ch., 47, 618.

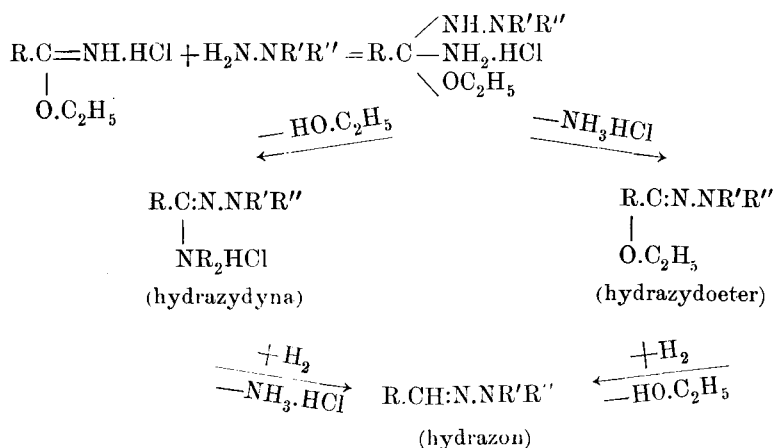


ją powstawanie wyłącznie postaci „aci”. Co zaś do metali umieszczonych poza wodorem, to zachowują się one jak tenże, to znaczy tworzą sole normalne i „aci”. Tak więc znane są dwie izomeryczne sole rtęciowe nitroformu ¹⁾: sól $\text{HgC}(\text{NO}_2)_3$ ($\text{hg} = \frac{\text{Hg}}{2}$) bezbarwna, trwała w ośrodkach nie jonizujących, jak eter, benzol, oraz sól acinitroformu $(\text{NO}_2)_2\text{C} : \text{NO} \cdot \text{Ohg}$, żółta, przewodząca w roztworze pirydynowym lub wodnym. Podobnie jak rtęć powinnyby się zachowywać i srebro, powinno więc dawać i sole normalne, gdzie metal łączy się bezpośrednio z węglem; tłumaczyłoby to niezgodność rezultatów, otrzymanych w pewnych syntezach z jodkami alkilów, zależnie od tego czy się używa soli sodowej czy srebrnej. *Em.*

Przegląd literatury chemicznej.

Redukcja pochodnych kwasów karbonowych na pochodne aldehydów.

Niewielka ilość reakcyj, obejmujących przejście od kwasów karbonowych do związków mniej utlenionych, została w ostatnich czasach wzbogacona o nową metodę Henlego, polegającą na redukcji chlorowodoroków estrów imidowych na pochodne aldehydów zapomocą 3%-owego amalgamatu sodowego w obecności fenylohydrazyny lub podobnych zasad w środowisku, zakwaszonym kwasem mineralnym. Przebieg tej reakcji Henle tłumaczy według schematu:



Redukcja została dotychczas przeprowadzona na eterach imidowych, otrzymanych z nityrłów kwasów: octowego, benzoesowego, fenylooctowego i bursztynowego. Jako zasady najodpowiedniejszemi okazały się: semikarbazyd, fenylohydrazyna, a przedewszystkiem pochodne tej ostatniej, a więc metylofenylohydrazyna, dwufenylohydrazyna, benzylofenylohydrazyna.

W reakcji powyższej można w niektórych przypadkach użyć kwasu octowego zamiast kwasu siarkowego lub solnego; amalgamatu zaś rtęci nie można zastąpić przez żaden ze znanych środków redukcyjnych.

(F. Henle. Ber., 1905, № 6, str. 1362).

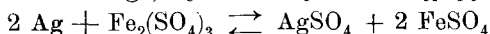
Fr. Z.

¹⁾ Ber. 32, 1357.

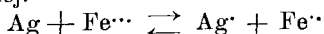


Nastawianie roztworu nadmanganianu potasu zapomocą srebra.

Sposób polega na, zauważonem jeszcze przez Berzeliusa (1827 r.), rozpuszczaniu się srebra w roztworze siarczanu żelazowego, przyczem rozpuszczonej ilości srebra odpowiada równoważna ilość soli żelazowej, którą utleniaamy następnie nadmanganianem potasu w roztworze, zakwaszonym kwasem siarkowym. W ostatnich czasach znowu zwrócono uwagę na tę reakcyę, dzięki Ostwaldowi, który w swych Zasadach Chemii Nieorganicznej użył jej jako przykładu przeprowadzania srebra metalicznego w jonu srebra, przyczem jon żelazowy przechodzi w jon żelazawy. Zjawisko to można, używając np. siarczanu żelazowego, wyrazić w sposób następujący:



lub prościej i zarazem ogólniej:



Proces ten, jak wskazują strzałki, jest odwracalny. Wiadomo, że niekiedy siarczan żelazawy wydziela z roztworu soli srebra, srebro metaliczne. Mamy tu więc do czynienia z pewnym stanem równowagi pomiędzy srebrem metalicznym a jonami srebra, jonami żelazowemi i żelazawemi. Bliższe zbadanie tej równowagi wykazało nietylko możność zastosowania tej reakcyi do nastawiania nadmanganianu, ale także i najodpowiedniejsze warunki, w jakich należy to prowadzić.

Zamiast siarczanu żelazowego używa się alunu żelazowoamonowego $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 24 \text{H}_2\text{O}$, nie zawierającego chloru i soli żelazowej. Potrzebne chemicznie czyste srebro metaliczne znajduje się w każdym laboratorium, gdyż stosowane bywa do innych oznaczeń. Osadza się je albo z gorącego roztworu czystego siarczanu srebra siarczanem żelazowym, nie zawierającym chloru i rozpuszczonym w kwasie siarkowym rozcieńczonym; albo też drogą elektrolizy słabym prądem stężonych roztworów azotanu srebra; używa się też srebra w blaszkach. Srebro osadzone chemicznie rozpuszcza się bardzo prędko we wrzącym roztworze alunu żelazowoamonowego. Drugie dwa gatunki srebra wymagają dłuższego gotowania.

Oznaczenie miana roztworu nadmanganianu potasu uskutecznia się w sposób następujący: W kolbie rozpuszczamy 15—30 g alunu w 150—300 cm wody zakwaszonej stężonym kwasem siarkowym i następnie, przepuszczając powolny strumień dwutlenku węgla plyn ogrzewamy do wrzenia. Po niejakiem czasie wrzucamy odważoną ilość srebra, nie przerywając strumienia dwutlenku węgla, i gotujemy do zupełnego rozpuszczenia się srebra.

Zaprzestawszy ogrzewania puszczaamy nieco szybciej dwutlenek węgla i ochładzamy zawartość kolby, pogrążając ją w zimnej wodzie. Przed mianowaniem doprowadzamy objętość płynu do 600 cm³, dodając do wody na każde 100 cm³ 10 cm³ stężonego kwasu siarkowego. Następnie mianujemy roztworem nadmanganianu potasu zawierającym około 1,7 g soli w litrze.

Np.: do 25 g alunu żelazowo-amonowego w 150 cm³ wody wsypano 0,6470 g srebra osadzonego; zakwaszono 10 cm³ stężonego kwasu siarkowego i mianowano nadmanganianem; użyto 110,80 cm³ roztworu nadmanganianu, a więc 1000 cm³ roztworu odpowiada 3,0232 g żelaza.

Dla zbadania ścisłości nowego sposobu oznaczono miano roztworu nadmanganianu potasu zapomocą metody gazometrycznej. Okazało się, że 1000 cm³ roztworu zawiera 1,7112 g KMnO_4 , co odpowiada 3,0222 g żelaza; zapomocą srebra znaleziono 3,0232 g żelaza, a więc różnica 0,001%.

Następnie oznaczono miano roztworu nadmanganianu zapomocą elektrolitycznego żelaza, otrzymanego sposobem Skrabala¹⁾. Znaleziono, że 1000 cm³ roztworu odpowiada 3,0184 g żelaza, wówczas gdy zapomocą srebra znaleziono 3,0189 g żelaza.

¹⁾ Z. analyt. Chem. 43, 97 i 42, 346.



Jako zalety nowej metody należy wyliczyć następujące: Potrzebne do niej odczynniki należą do zwykle używanych w laboratoryach. Nie wymaga ona specjalnych przyrządów. Uskutecznia się równie łatwo jak rozpuszczanie drutu żelaznego. Jest wygodniejsza a przytem jednak ściślejsza niż inne metody. I nakoniec, za podstawę służy jej utlenianie soli żelazawej na żelazową—reakcyja najczęściej używana w analizie.

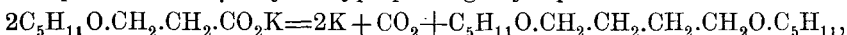
(K. Hopfgartner, Mon. f. Chem. B. 26, V str. 469).

L. S.

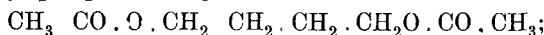
Przyczynek do poznania normalnych pierwszorzędowych glikolów $\omega\omega'$. Nowa synteza pierwszorzędowych związków normalnych: dwueterów, dwuhaloidków, glikolów i t. d.

Grupa pierwszorzędowych glikolów normalnych $\omega\omega'$ obejmowała przez długi czas tylko dwa związki: glikol etylenowy, otrzymany w r. 1854 przez Würtza, i glikol trójmetylenowy, zbadany w r. 1874 przez Reboula. Dopiero lata ostatnie wzbogaciły tę dziedzinę chemii organicznej nowemi metodami, pozwalającemi w mniej lub więcej dogodny sposób otrzymywać glikole pierwszorzędowe. Bouveault i Blanc wypracowali metodę redukcji estrów kwasów dwuzasadowych na odpowiadające im glikole i zbadali następujące glikole: heksanowy (1,6), oktanowy (1,8) i dekanowy (1,10). Blaise i Houillon, posługując się tą metodą, doszli do glikolu nonanowego (1,9). Wkrótce została wykonana synteza glikolu heptanowego (1,7) przez Dionneau. Obecnie znów ukazała się rozprawa J. Hamoneta, podająca nowy sposób ogólny syntezy glikolów i ich pochodnych. Jednocześnie przez zbadanie glikolów tetrametylenowego i pentametylenowego Hamonet wypełnił przerwę w szeregu, obejmującym tę rodzinę związków od C_2 do C_{10} włącznie. Glikol tetrametylenowy został otrzymany syntetycznie przez Hamoneta jeszcze w r. 1899 w sposób następujący.

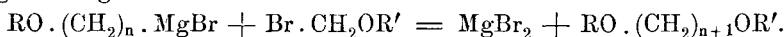
Sól potasowa kw. β -amyloksypropilowego była poddana elektrolizie:



a wyosobniony produkt reakcyi, t. j. dwueter normalny glikolu tetrametylenowego, przez ogrzanie z jodowodorem dał dwujodek $CH_2J.CH_2.CH_2.CH_2J$, który zapomocą octanu srebra był przeprowadzony w dwueter



ten zaś po zmydleniu dał glikol tetrametylenowy, $HO.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.OH$. Zdaje się, że metoda ta mogłaby być ogólną, gdyby nie pewne trudności w przygotowaniu odpowiednich oksykwasów eterowych. W maju r. b. Hamonet ogłosił nową syntezę glikolów, która wydaje się być znacznie dogodniejszą, niż poprzednia. Polega ona na otrzymaniu związków magnezoorganicznych z eterów haloidowanych i na traktowaniu tych związków haloidowemi pochodnemi eterów metylowych. Reakcyja przebiega według równania:



Powstający w tej reakcyi dwueter glikolu można z łatwością zamienić na eter jednobromowany, $Br.(CH_2)_{n+1}OR'$, lub na dwubromek normalny $Br.(CH_2)_{n+1}Br$. Pierwszy z tych związków może być użyty do nowej syntezy według powyżej nakreślonego równania, drugi zaś przez octan srebra i następne zmydlenie daje glikol pierwszorzędowy. Metoda czyni możliwem przejście od glikolów z mniejszą zawartością węgla do glikolów z większą ilością atomów węglowych.

Na zakończenie streszczenia pracy p. Hamoneta chcielibyśmy dodać wzmiankę, że jako nowy sposób otrzymywania glikolów pierwszorzędowych może być uważana metoda J. Brauna, dotycząca otwierania cyklicznych aminów drugorzędowych. Jak wiadomo, na tej drodze z łatwością można otrzymać normalne dwuchlorki i bromki, te zaś prowadzą już bezpośrednio do glikolów. (Braun, Chem. Pol., 1905, № 22 i 23).

(Hamonet, Bull. Soc. Chim., 33, 1905).

Fr. Zn.



Oznaczanie siarki w rudach żelaznych.

Przez prażenie rudy żelaznej w atmosferze wodoru część siarki wydziela się pod postacią siarkowodoru, Hartwigsson spostrzegł, że pozostałą siarkę również można wydzielić jako siarkowodór, jeżeli po prażeniu w atmosferze wodoru rudę traktować będziemy kwasem solnym. Wydzieloną siarkę Hartwigsson przepuszcza przez roztwór octanu kadmu i mianuje jodem.

1 do 5 g rudy w łożeczkę porcelanową należy umieścić w rurze do spaleń, przez którą przepuszczamy wodór, poprzednio oczyszczony zapomocą ługu lub octanu ołowiu. Rura połączona jest z dwiema kolbami Erlenmeyera, w każdej z nich znajduje się 30—40 cm^3 roztworu octanu kadmu (25 g octanu kadmu, 200 cm^3 kwasu octowego i 800 cm^3 wody).

Wypędzamy powietrze z rury, przepuszczamy wodór i ogrzewamy rurę do czerwoności w przeciągu $\frac{3}{4}$ —1 godziny. Następnie ochładzamy w atmosferze wodoru i zawartość łożeczki przenosimy do kolby Carlusa, którą łączymy również z poprzednimi kolbami Erlenmeyera. Wypędzamy powietrze zapomocą dwutlenku węgla, nalewamy 150 cm^3 kwasu solnego (1 : 2) i gotujemy.

Następnie zlewamy zawartości obu kolb Erlenmeyera, dodajemy w nadmiarze roztworu jodu (3,97 g J i 10 do 15 g KJ w litrze): z siarczku kadmu zapomocą kwasu solnego (10—20 cm^3) wydzielamy siarkowodór i po dodaniu krochmalu mianujemy tiosiarczanem (7,77 g $Na_2S_2O_3$ w litrze) aż do odbarwienia (1 cm^3 roztworu jodu odpowiada 1 cm^3 tiosiarczanu—0,0005 g S).

Oznaczenie trwa 2 godziny. Rezultaty zgodne są z rezultatami, otrzymanymi zapomocą chlorku baru.

(Jernkout. Annal. 1904, 5, 446. Stahl und Eisen, 1905, 9, 542).

St. P.

Wykrycie oleju lnianego w oleju orzechowym.

Falszowanie oleju orzechowego polega przeważnie na dodawaniu oleju lnianego lub makowego. Te dwa oleje nie dają się wykryć ani zapomocą reakcyj barwnych, ani też na drodze reakcyj chemicznych, ponieważ posiadają bardzo wiele podobieństwa do oleju orzechowego. Halphen podał jednak łatwą metodę wykrycia oleju lnianego w oleju orzechowym. Zauważył on już przedtem, że podczas bromowania olejów, zawierających olej lniany, znacznie szybciej i w większej ilości powstają pochodne bromowe, niż to się odbywa w obecności innych olejów schnących. Opierając się na tem spostrzeżeniu, Halphen wypracował następujący sposób.

$\frac{1}{2}$ cm^3 oleju próbowanego rozpuszcza się w 10 cm^3 eteru i dodaje się do tego 1 cm^3 roztworu bromu w czterochlorku węgla. Roztwór bromu w czterochlorku węgla winien być tak przygotowany, aby początkowa objętość rozpuszczalnika czystego wynosiła $\frac{2}{3}$ objętości roztworu bromu w nim. Po dodaniu bromu do eterowego roztworu oleju mieszaninę kłóci się i ogrzewa na wannie w 25°. W obecności oleju lnianego, nawet w nieznacznej ilości, roztwór mętnieje i ciemnieje natychmiast lub bardzo szybko (2 minuty), podczas gdy próba, nie zawierająca oleju lnianego, ciemnieje dopiero po upływie 9—11 minut.

(Halphen. Bull. Soc. Chim., 33, 1905).

Fr. Zn.

Wiadomości bieżące.

Warunki sprzedaży spirytusu stałego. Cykularzem (№ 1263) z dn. 21 listopada (n. st.) 1904 r. ustanowiono cenę conajmniej 45 kop. za funt spirytusu stałego, wyra-



bianego w fabrykach prywatnych. Ze względu jednak, jak to doświadczenie wskazało, że powyższa cena minimalna jest jeszcze nazbyt wysoka i nie pozwala na szersze rozpowszechnienie spirytusu stałego, przeto ministerium skarbu cyrkularzem (№ 1355) z dnia 30 maja (n. st.) 1905 r. zmniejsza tę cenę do 35 kop.

Jednocześnie ministerium postanowiło: 1) aby na każdym pudełku ze spirytusem stałym oznaczone było: a) firma, w której spirytus stały przygotowano, b) ilość zawartego w pudełku spirytusu stałego i c) cena spirytusu stałego oraz naczyń, jeżeli to ostatnie przyjmowane jest z powrotem.

2) Z fabryk i zakładów, wyrabiających spirytus stały z denaturowanego pobierać się ma od 14 lipca (n. st.) r. b. opłatę patentową, w wysokości, ustanowionej dla zakładów, produkujących lakiery, politory, perfumy i oleje świetlne.

3) Od osób, sprzedających spirytus stały po cenie niższej, niż 35 kop. za funt, odbierać się ma pozwolenie na kupno spirytusu denaturowanego.

Związek producentów i sprzedawców Inu w państwie rosyjskiem został postanowiony; opracowano już projekt i posłano go do zatwierdzenia.

Handlowe biuro wywiadowcze ma powstać w Moskwie. Projekt, zatwierdzony przez ministerium skarbu wspólnie z ministerium spraw wewnętrznych, zawiera klauzulę, aby biuro zajmowało się jedynie udzielaniem informacji o zdolności płatniczej firm. Kaucyi zażądano 25 000 rubli.

Wywóz cukru do okręgu nadamurskiego. Cukier z zapasu swobodnego, przeznaczony na wywóz do okręgu nadamurskiego zarówno przez Mongolię i Mandżurję, jak i wprost z innych gubernij państwa, został zwolniony od podatku dopełniającego.

Podział cukru z kampanii 1904/5 roku. W kampanii ubiegłej wyprodukowano 75889921 pudów cukru, czyli znacznie więcej od wyznaczonej przez komitet ministrów ogólnej normalnej (korzystnej) wytwórczości.

Podział cukru w każdej poszczególnej cukrowni ma się odbywać według norm następujących:

Najpierw ma być obliczona normalna produkcyjność cukrowni; w tym celu od wyznaczonej dla każdej cukrowni produkcyjności odejmuje się pierwsze 80 tys. pudów, a od reszty odlicza się 78,93% na produkcyjność normalną.

Następnie cukrownie, które nie przekroczyły obliczonej powyżej produkcyjności normalnej, oddzielić winny z reszty produkcji, ponad pierwsze 80 tys. pud., 73,14% na cukier swobodny i 8,55% na zapas nie-tykalny; a pozostałość zaliczyć na zapas swobodny.

Cukrownie zaś, których wytwórczość cukru w 1904/5 r. przekroczyła ich normalną produkcyjność, powinny najpierw odliczyć 83,27% z nadwyżki produkcji i ilość tę zaliczyć do nadmiaru ponad normę. Resztę zaś cukru rozdzielić według zasad, przytoczonych powyżej dla reszty cukrowni.

Z dniem dzisiejszym p. Kazimierz Jabłczyński usuwa się od udziału w redakcyi „Chemika Polskiego“.

TREŚĆ: O niektórych pochodnych stylobenu, p. Stefana Kuglera. — O objętościowym oznaczaniu manganu, p. L. E. — Rozwój przemysłu chemicznego nad Górnym Renem (c. d.), według odczytów Henryka Caro skreślił dr. J. Berlinerblau. — Pseudo-kwasy (dok.), p. Em. — Przegląd literatury chemicznej. — Wiadomości bieżące.

Wydawca J. Leski

Redaktor Br. Znatowicz

