

CHEMIK POLSKI

CZASOPISMO

POŚWIĘCONE WSZYSTKIM GAŁĘZIOM CHEMII
TEORETYCZNEJ I STOSOWANEJ

Nr 36.

6 września (24 sierpnia) 1905 r.

Rok V

Fabrykacja jedwabiu sztucznego i jej postępy w ostatnich latach.

(Dok.).

Przez d-ra B. Szoląskiego.

Wiskoza.

Wytwarzanie ksantogenianu celulozy i stosowanie go do fabrykacji włókien oparte jest na odkryciu Crossa i Bevana, a chronione przez cały szereg patentów, będących wyłącznie własnością towarzystwa „Continental Viscose-Compagnie”. Proces ten w zastosowaniu do fabrykacji sztucznego jedwabiu wykonywany jest podług późniejszych patentów Stearna, w fabryce ks. Henckell-Donnersmarcka koło Szczecina, zatrudniającej 1500 robotników. Produkt ten ukazał się w handlu dopiero w początku roku zeszłego— jest zatem najnowszym z wszystkich fabrykatów tej gałęzi przemysłu. Wiskoza jest tem bardziej zajmującym produktem, że zdaje się znaleźć szersze zastosowanie nie tylko w przemyśle jedwabiu sztucznego, ale także w innych technicznie ważnych celach.

Podstawowy patent Crossa i Bevana (70999) ochrania następujący proces: Produkt otrzymany przez działanie alkaliów na celulozę, w procesie merceryzacji, a stanowiący napęczniałą, przejrzystą masę traktuje się siarczkiem węgla 3—4 godzin, przyczem masa pęcznieje jeszcze więcej i przechodzi w końcu w produkt rozpuszczający się łatwo w wodzie na nadzwyczaj ciągliwą, kleistą masę zwaną wiskozą. Masa ta surowa oprócz ksantogenianu celulozy zawiera jeszcze i produkty działania siarczku węgla na alkalia. Z roztworu wiskoidowego można strącić celulozę z powrotem albo przez dobrowolny jego rozkład, albo przez ogrzewanie do 80—100°, lub wreszcie przez utlenianie powietrzem. Podczas powolnego schnięcia w cienkich warstwach roztwór taki pozostawia cienkie i przezroczyste blaszki, dające się przez przemywanie wodą i rozcieńczonemi kwasami łatwo oczyszczać.

Produkty uboczne zawarte w surowym roztworze w formie siarczków alkalicznych mogą być oddalone i wyzyskane, a celuloza równocześnie w pier-



Za zbiorów Biblioteki Głównej Politechniki Łódzkiej

wotnym stanie strąconą, przez przeprowadzenie ich zapomocą kwasów i kwasu węglowego w siarkowodór i wypędzenie tego prądem powietrza, albo też przez wpuszczanie bezwodnika siarkowego w formie tiosiarczianów, w którym to przypadku równocześnie celuloza zostaje wybielona. Można również i ksantogonian celulozy osadzać solą kuchenną lub alkoholem i po wymyciu rozpuszczać ponownie w wodzie.

Zastosowanie otrzymanej w powyższy sposób wiskozy w szczególności do wyrobu sztucznego włókna ochrania późniejszy patent Ch. H. Stearna 108511. Sposób polega na tem, że wiskoid rozpuszcza się w wodzie i wstrzykuje przez wąskie otworki w kąpiel z chlorku amonowego. Otrzymane w ten sposób nitki mogą być odrazu sprzedane i nawijane. Wstrzykiwanie roztworu przez cienkie szpary daje arkusze i filmsy nadające się do pisania, drukowania i w celach fotograficznych.

Według patentu amerykańskiego 716 778 (1902) również Ch. Stearna stosowany jest nie surowy roztwór wiskozy ale produkt przemiany pod wpływem działania alkaliów. Właściwa wiskoza, jak się ją otrzymuje według patentu pierwszego ($C_6H_9O_5CSSNa$) przechodzi w roztworze alkalicznym powoli w połączeniu $C_{12}H_{19}O_{10}CSSNa$, następnie w $C_{18}H_{29}O_{15}CSSNa$, a w końcu w $C_{24}H_{39}O_{20}CSSNa$. Produkt pierwszy rozpuszcza się łatwo w wodzie, alkaliach i słabych kwasach, strącać się natomiast daje roztworami soli w postaci masy żelatynowej. Produkt trzeci jest w wodzie i kwasach nierozpuszczalny rozpuszcza się natomiast łatwo w alkaliach pewnej koncentracji i stanowi właśnie materiał nadający się bardzo dobrze do wyrobu włókien, a to przez użycie roztworu siarczianu amonowego, jako środka żelatynującego. Przemiany wiskozy zwyczajnej na ten produkt jest zupełna po 7 dniach w temp. 16° . Stowarzyszone fabryki sztucznego jedwabiu polecają w pat. franc. 323 473 i 323 474 uprzednie oczyszczanie surowego roztworu wiskozy, który z powodu zawartych w nim połączeń siarkowych daje po strąceniu chlorkiem amonowym włókna zabarwione na żółto. Oczyszczanie to odbywa się w ten sposób, że 10 cz. przeprowadzonej w wiskożę celulozy rozpuszcza się w 1800 cz. ługu potażowego (1,22) i ogrzewa wśród mieszania do $60-80^\circ$. Z roztworu tego chlorek amonowy strąca włókna bezbarwne, czyste i przezroczyste.

Do żelatynowania wiskozy stosować można również i kwas siarkowy, w którym jednak przypadku strąca się i siarka, powodująca żółte zabarwienie włókna. Ominąć to można według drugiego z powyższych patentów przez płókanie strąconej już w formie włókna celulozy w roztworach siarczku sodu (8%), siarczynu lub dwusiarczynu. Włókno przyjmuje przytem z powrotem białosć i zostaje następnie wymywane wodą i suszone.

O fabrykacyi włókien sztucznych i wiskozy na wielką skalę, wiadomości pewnych jeszcze niema głównie dlatego, że proces ten znajduje się jeszcze w stadyum próbnem, jak o tem świadczy okoliczność, że wiskoza, a także jej dalsze produkty ukazały się dopiero w handlu w początkach zeszłego roku. Sama fabrykacya zresztą jest jak dla wszystkich rodzajów jedwabiu sztucznego



trzymana przez fabryki w ścisłej bardzo tajemnicy, tak że jedynym źródłem wiadomości jest literatura patentowa. Według C. Herzoga urządzenia do wyrobu włókien są w przypadku wiskozy zupełnie podobne do stosowanych w procesie Chardonneta. Różnica polega jedynie w użyciu odmiennych środków strącających, między którymi najważniejsze miejsce zajmuje chlorek amonowy.

Z dawniejszych publikacyj w tej materii zasługuje na uwagę artykuł o wiskozie E. Ferenczego ¹⁾.

Materiał surowy stanowią: drewniak, bawełna, odpadki papierowe i t. p. Ciała poddaje się w suchym lub wilgotnym stanie gruntownemu rozdrobnieniu i traktuje następnie ługiem sodowym w takich ilościach, aby mieszanina zawierała 25—33 cz. celulozy, 12,5—16 cz. NaOH i 62—55 cz. wody. Celuloza pęcznieje pod wpływem ługu sodowego, tracąc w zupełności własności swe pierwotne. Otrzymaną tak celulozę natronową traktuje się następnie w wirujących cylindrach siarczkim węglą (10%) w zwykłej temperaturze przez 1—3 godzin. Powstający ksantogenian celulozy odróżnia się od celulozy natronowej jedynie jasno-żółtym zabarwieniem i rozpuszczalnością w wodzie. Po oddaleniu resztek siarczku węgla przez suszenie na powietrzu, masę rozpuszcza się w dziesięciokrotnej ilości wody, przyspieszając proces ten ciągle mieszaniem. Otrzymany roztwór, t. zw. wiskozę przechowuje się w naczyniach drewnianych lub cynowych, chroniąc ją możliwie przed dostępem powietrza, które powoduje powolny jej rozkład i osadzanie się ksantogenianu albo też samej celulozy. W temperaturach poniżej 10° wiskozę przechowywać można do 14 dni, natomiast tylko 6—10 dni w 10—20°. Temperatury wyższe powodują szybki i zupełny jej rozkład.

Rozkładająca się wiskoza przechodzi najpierw przez galaretowate półstałe, w wodzie jednak jeszcze rozpuszczalne stany i daje w końcu elastyczną masę hydrocelulozy.

Wszelkie zastosowanie wiskozy polega na tem właśnie sprawadaniu jej do pierwotnej lub hydratowanej celulozy, które dokonywa się albo przez odszczepienie siarczku węgla albo też przez daleko idący rozkład, przyczem pod działaniem alkaliów na CS₂ powstaje soda, tiowęglan i siarczki. Rozkład ten zależny jest w wysokim stopniu od temperatury, w 100° jest on bardzo szybki, w 0° natomiast bardzo powolny. Zależnie od tego otrzymuje się produkty mniej lub więcej ściśle i o większej lub mniejszej zawartości wody.

Wiskoid t. j. celulozę w blokach otrzymuje się przez samodzielny rozkład roztworów wiskozy, przyspieszony przez ostrożne ogrzewanie, tak aby wydzielający się zbyt szybko CS₂ nie tworzył większych baniek i komór w wiskoidzie.

W pewnych razach koniecznem jest szybkie osadzenie celulozy, jak np. gdy stosujemy ją w fabrykacji papieru zamiast innych substancyj klejowa-

¹⁾ Z. für. ang. Chemie 1899, 11.



tych. Daje się ono osiągnąć przez dodatek bezwodnika siarkowego lub soli metali dających nierozpuszczalne osady. Jedynymi takimi solami, dotąd z dobrym wynikiem stosowanymi, są siarczan cynkowy i magnezowy. Ostatni daje połączenie rozpuszczalne, tak że może być użyty wprost w roztworze wiskozy, obadwa połączenia rozkładają się natomiast w dalszej przeróbce z masą papierową, przyczem strącana zostaje celuloza. Szersze zastosowanie wiskoza znalazła w fabrykacji papieru, do wyrobu papieru silnego do pakowania i pisania, wreszcie do pokrywania tkanin cienką jej warstwą w celu uczynienia ich nieprzemakalnymi lub w przypadku tkanin i materij farbowanych w celu chronienia barwników i wywołania połysku. Wiskoza służy wreszcie w formie wiskoidu do wyrobu kul bilardowych i rozmaitych drobnych wyrobów, w fabrykacji sztucznej skóry i wreszcie do wytwarzania płyt i filmsów, zastępując w nich celuloid.

Według najnowszej publikacji Stearna wiskożę przeznaczoną do wyrobu sztucznego włókna przygotowuje się w sposób następujący: 100 cz. celulozy traktuje się przez 24 godziny 17,7%-wym roztworem sody gryzącej i wyciska następnie nadmiar ługu, tak że wyciśnięta zawartość jego w celulozie wynosi potrójną jej wagę. Masę taką miesza się następnie 5 godzin z 75 cz. CS₂ i po oddaleniu jego resztek przez suszenie na powietrzu rozpuszcza w roztworze 54 cz. NaOH w 300 cz. wody. Wyrób nitek odbywa się sposobem Chardona przez strącanie wiskozy solami amonowymi. Początkowo otrzymany produkt żelatynowy rozkłada się dopiero przez gotowanie z wodą zupełnie, przechodząc w celulozę.

Cały szereg nowszych patentów dotyczy oczyszczania surowej wiskozy, tak np. pat. ang. 3592 i niem. 133144 syndykatu wiskozy w Londynie polecają traktowanie surowego materiału słabymi kwasami, jak np. kw. mrówkowym, mlecznym, octowym i t. p. Kwasy takie wiskozy nie rozkładają, ale ją strącają, tak że wiskoza może być wymyta i w czystym stanie ponownie rozpuszczona.

Société française de la viscose, ogrzewa wiskożę do 45—50° przyczem powstają i opadają opisane już przez Stearna produkty polimeryzacji. Te ostatnie można jak w patencie ostatnim wymywać i w ługu na nowo rozpuszczać; do wymywania służą roztwory soli, siarczanu glinowego i t. p., które rozpuszczają produkty uboczne, nie działają jednakże na wiskożę (pat. franc. 334636 (1903).

Ta sama firma traktuje strącone przez chlorek amonowy włókna solami metali, które z osadzonymi z wiskożą połączeniami siarkowymi tworzą nierozpuszczalne siarczki. Przez to lepsze początkowo nitki nie zlepiają się i dają przedzę miękką i elastyczną (pat. franc. 343515 i pat. amer. 725016). To samo jest przedmiotem pat. niem. 152743 (Henkel v. Donnersmarck), który w tym samym celu poleca kąpanie sprzedzonych już nitek w roztworze siarczanu żelazawego, przez co zawarte w wiskozie, a przez sól amonową nie oddalone połączenia siarkowe wiązane zostają w formie siarczku żelaza, który



pokrywa włókna cienką warstewką i uniemożliwia tym sposobem ich zlepianie się. Podobnie działa i siarczan magnezowy. Po zupełnem stężeniu włókien i nitek siarczki te usuwa się przez kąpanie ich w rozcieńczonych kwasach. Sole wspomniane można wreszcie według patentu dodatkowego (153817) dodawać wprost do roztworu soli amonowej.

Nakoniec wymienić wypada, że gotowe wyroby bawełniane pokrywać można wiskożą według patentu J. H. Ashwella (pat. ang. 19912) w ten sposób, że się je naprzód traktuje 13—17%-wym ługiem sodowym i wystawia następnie z równoczesnem naciąganiem na działanie pary siarczku węgla w temp. 33—49°. Po wysuszeniu gotuje się je wreszcie w roztworze soli lub soli glauberskiej, przyczem ksantogenian przechodzi w celulozę — wymywa i suszy.

Włókna z octanu celulozy.

Włókna, otrzymane z octanu celulozy, przedstawiają w wielu kierunkach znaczne korzyści w porównaniu z produktami dotąd opisanymi. Okoliczność, że ukazały się w handlu ze wszystkich włókien sztucznych najpóźniej, tłumaczy się jedynie kosztownością materiałów pierwotnych i całego procesu fabrykacyi. Wobec jednak wysokich ponownie cen jedwabiu sztucznego w ostatnich czasach widoki i tego fabrykatu coraz się poprawiają, wskutek jego bardzo wysokich zalet. Włókno, sporządzone z czterooctanu celulozy sposobem Chardonnet'a, nie jest palne, nie potrzebuje więc być ani denitrowane, ani zmydlane i posiada już z tego samego powodu znacznie większą siłę i wytrzymałość na działanie wody. Okoliczność, że octan celulozy nie potrzebuje być zmydlany, powoduje oprócz tego wysoką wydajność całego procesu, tembardziej, że reakcja acetylowania zachodzi niemal ilościowo. Wydajność tego estru wynosi prawie dwukrotną wagę użytej celulozy, podczas gdy w procesach, dotąd opisanych, ilość gotowego włókna równa się w najlepszym razie ilości użytej celulozy.

Własności swej izolowania od działań elektryczności octan celulozy zawdzięcza stosowanie coraz szersze w przemyśle mas izolacyjnych. Tak np. stosowany jest w Ameryce w wielkich ilościach pod nazwą „celestrowsilk“ do powlekania cienkich przewodników elektrycznych.

W Niemczech wytwarzany jest octan celulozy w coraz większych ilościach w fabrykach jedwabiu sztucznego ks. Henkel-Donnersmacka, na imię którego też opiewa większość ważniejszych patentów.

Sposób fabrykacyi czterooctanu celulozy opisany jest w patencie niemieckim 105347 jak następuje.

1350 części mieszaniny molekularnej celulozy i octanu magnezowego (720 cz. celulozy i 630 cz. soli magnezowej) miesza się z 810 cz. chlorku acetylowego i 450 cz. bezwodnika octowego w maszynie ogrzewanej. Po rozpoczęciu się reakcyi dodaje się 4,5 l nitrobenzolu albo jego pochodnych w małych porcjach, tak, aby temperatura nie wzrastała ponad 70° i miesza jeszcze 3 godziny. Powstaje po tym czasie gęsty roztwór octanu, który się wlewa



odrazu do 22,5 l alkoholu. Octan wydziela się w formie białych kłaczek, zostaje odfiltrowany, wymyty alkoholem i bez suszenia zarabiany z wodą na rzadką masę. Masę tę gotuje się w celu usunięcia rozpuszczalnika, filtruje następnie, wymywa i suszy w 80°.

W podobny sposób otrzymywać można (według patentu 112817) i inne estry celulozy, z tą różnicą, że zamiast octanu magnezowego i chlorku acetylowego stosowane są odpowiednie połączenia danego kwasu, jak np. kwasu masłowego, fenyllooctowego, palmitynowego i t. p. Im kwasy te są bardziej skomplikowanej struktury chemicznej, tem reakcja przechodzi powolniej i musi być dlatego przyspieszana przez ogrzewanie ewentualnie aż do 100°.

Nieco odmienny sposób fabrykacji octanu celulozy podaje A. Wohl w patencie niem. 139669. Celuloza traktowana jest chlorkiem acetylowym w obecności pirydyny lub innej zasady trzeciorzędowej i rozpuszczalnika dla utworzonego estru, jak np. nitrobenzolu.

Tak np. miesza się 10 kg rozdrobnionej masy papierowej z roztworem 20 l pirydyny w 60 l nitrobenzolu w naczyniu, opatrzonem mieszałem, i dodaje stopniowo 20 l chlorku acetylowego, tak, aby temperatura nie wzrastała ponad 100°. Po dwu godzinach masę wylewa się do alkoholu, filtruje, wymywa i suszy.

Zamiast pirydyny mogą być użyte chinolina i inne zasady, zamiast nitrobenzolu — naftalin. W sposób analogiczny wytwarzać można i inne estry celulozy.

O własnościach czterooctanu celulozy wspomina C. O. Weber ¹⁾. Ester ten, $C_6H_6O_5(C_2H_5O)_4$ jest zupełnie nierozpuszczalny w alkoholach, acetonie i eterze, rozpuszcza się natomiast w chloroformie, bezwodniku octowym i nitrobenzolu. Roztwór w nitrobenzolu tężeje po ochłodzeniu na bezbarwną, przejrzystą galaretę. Przez powolne odparowywanie w cienkich warstwach pozostawia przezroczyste filmy. Na działanie odczynników chemicznych octan celulozy jest bardzo wytrzymały, tak np. na działanie stęż. kwasów z wyjątkiem kwasu azotowego i alkaliów nawet w wyższej temperaturze. Podczas dłuższego gotowania z alkalicznym roztworem NaOH zostaje zupełnie zmydlony, jednak bez utraty swojej struktury i przezroczystości. Ogrzewany mięknie dopiero w 150°, nie rozkłada się jednak. Jest przytem znakomitym izolatorem, lepszym od kauczuku i gutaperki.

Podobne własności posiada i ester masłowy celulozy, jest jednak znacznie łatwiej rozpuszczalny.

O samym procesie przerabiania octanu celulozy publikacji dotąd nie ma żadnej, opiera się on jednak prawdopodobnie na sposobie Chardonnet'a, będąc o tyle od niego prostszy, że nie mamy w nim procesu denitrowania ani zmydlania, procesu, jak już wspomniano, bardzo fabrykację utrudniającego i powodującego wielkie osłabienie wytworzonego włókna.

¹⁾ Z. f. ang. Chem. 1899.



Z nowszych patentów wymienić należy następujące: patent francuski 317 007 (1901) i dodatkowy 1425 (1903) fabryki farb Bayera, ochraniający sposób przygotowywania octanu celulozy, rozpuszczalnego w alkoholu. Celuloza ogrzewana zostaje z bezwodnikiem octowym, kwasem octowym lodowatym i kwasem siarkowym do 50°. W patencie znajduje się także wzmianka, że dobrym rozpuszczalnikiem dla octanu jest także pirydyna. Podobny sposób opisany jest w starszych patentach Lederera (118 538 i pat. fran. 319 848) i w pat. amer. 733 729. Zamiast kwasu siarkowego Landsberg poleca (patent franc. 316 500) kwasy fosforowe, patent zaś 324 862 kwas fenolosulfonowy. Zupełnie inną drogą postępuje Boesch (patent amer. 708 456 — 457), mianowicie wytwarza z celulozoksantogenianu sodowego zapomocą wymiany z chlorkiem acetylowym ester kwasu celulozoksantogenowego i ten rozkłada podobnie jak wiskozę.

Patenty francuskie 320 885 i 330 714 Lederera dotyczą wytwarzania octanu celulozy na tkaninach bawełnianych zapomocą kąpania ich w mieszaninie kwasu siarkowego i bezwodnika octowego, jak i przedmiotów wyciskanych lub odlewanych z gotowego octanu. Wyrób włókna z octanu celulozy jest przedmiotem patentu amer. 712 200 (Little, Mork i Walker). Roztwór octanu wyciskany zostaje przez drobne otworki do roztworu, strącającego ester. Dla dodania miękkości i elastyczności tak sporządzonym włóknom dodawać można wprost do roztworu octanu olejów, fenolów i t. p.

Octan celulozy nie posiada powinowactwa do barwników organicznych, w celu wytwarzania farbowanego włókna dlatego poleca patent am. 692 775 dodawanie barwników zasadowych wprost do roztworu octanu i następne przerabianie go na włókno.

Na tej samej własności octanu polega również pat. niem. 152 432 Wagnera na wytwarzanie tkanin, dających się rozmaicie farbować. W tym celu tkaniny sporządzane zostają z włókien octanu celulozy wspólnie z innymi włóknami i pozostawiają podczas następnego farbowania miejsca albo bezbarwne, albo też w razie użycia barwników podczas fabrykacji włókna z octanu celulozy miejsca o innym kolorze.

Studia nad procesem sulfatowym Hargreavesa.

Proces Hargreavesa polega, jak wiadomo na tworzeniu się siarczanu sodu (sulfatu) i kwasu chlorowodorowego przez przepuszczanie mieszaniny dwutlenku siarki, pary wodnej i powietrza przez sól kuchenną w wysokiej temperaturze, np. $2\text{NaCl} + 2\text{SO}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{HCl}$. Trudno przypuścić, aby reakcja, w której 9 cząsteczek bierze udział, odbywać się miała w jednym stadyum. Względ ten, a również możliwość wyświetlenia procesu komorowego procesem Hargreavesa skłoniły Gustawa Keppelera do przeprowadzenia ścisłych studyów nad biegiem procesu, których wyniki skreśla w obszernej pracy w Chem. Industrie t. XXVIII (1905) № 5, 6 i 7.

Doświadczenia swoje Keppeler prowadził w warunkach możliwie zbliżonych do warunków w technice stosowanych. Sól kuchenną zwilżoną formował on w cegielki, prasował i suszył, przez co otrzymywał masę silnie porowatą; cegielki te umieszczał



w rurze ogrzewanej w odpowiedniej kąpeli i kontrolował temperaturę pirometrem Le Chateliera, którego spojenie przez cały czas doświadczenia spoczywało wewnątrz rury reakcyjnej. Dwutlenek siarki doprowadzony był wprost z bomby, a szybkość jego prądu mierzona ilością pęcherzyków w małej płócznie, napełnionej płynną parafiną.

Potrzebne powietrze przepuszczano rozrzedzone azotem w celu naśladownictwa procesu fabrycznego. Parę wodną doprowadzano przez przepuszczanie powietrza przez wodę, utrzymywaną zapomocą termostatu w temperaturze, odpowiedniej dla nasycenia danej ilości powietrza daną ilością pary wodnej. Zawartość tlenu w mieszaninie gazów oznaczano alkalicznym roztworem pyrogalusowym; dwutlenek siarki oznaczano zapomocą mianowania jodem; ilość pary wodnej wskazywała jej prężność w danej temperaturze i ciśnieniu barometrycznem. Do brania prób mieszaniny, wchodzącej do rury i wychodzącej z niej służyły dwie biurety, mające po dwa krany i równe między sobą objętości między kranami. Objętości te oznaczano dokładnie podług wagi objętości rtęci między kranami. Ażeby próby brane były jednocześnie ze stron obu i z dłuższego okresu reakcyi, zawieszano biuretki wypełnione rtęcią wraz z wspólnem naczyniem poziomem jako ciężar zegara szwarcwaldzkiego. Zegar regulowano tak, aby biurety w przeciągu pół godziny napełniły się od kрана do kрана. Aby uniknąć skraplania się pary wodnej w chłodniejszych częściach rury i biuretach, wszystkie te części (poza termostatem) utrzymywane były w atmosferze pary wodnej.

Z taką aparaturą Keppeler przystąpił przede wszystkim do określenia wpływu temperatury na reakcyę. Ilość przemienionego SO_2 Keppeler wyliczył podług formuły uwzględniającej stopień zgęszczania gazów przed i po przejściu przez rurę reakcyjną, jak również możliwość różnicy objętości biuret do łapania gazów zastosowanych. Jeżeli mianowicie przyjmiemy objętość pierwszej biurety równą $m \text{ cm}^3$ i $\alpha \text{ cm}^3$ zawartego w niej SO_2 , objętość drugiej biurety $= n \text{ cm}^3$ i $\beta \text{ cm}^3$ zawartego w niej SO_2 , po częściowej przemianie w rurze reakcyjnej, to z ilości $\alpha \text{ cm}^3$ SO_2 zawartego w pierwszej biurecie przemienione zostało w rurze reakcyjnej:

$$x = \frac{2(\alpha n - \beta m)}{2n - \beta} \text{ cm}^3 \text{ SO}_2.$$

W załączonych poniżej tablicach podane są w pierwszej kolumnie temperatury, w jakich prowadzona była reakcyja, w kolumnach drugiej, trzeciej, czwartej i piątej procentowe zawartości w mieszaninie SO_2 , O_2 , H_2O i N_2 , w kolumnie szóstej ilości przemienionego SO_2 w stosunku procentowym do ilości SO_2 podanej w rubryce pierwszej, wreszcie w rubryce siódmej ilość przemienionego SO_2 wyrażona w procentach teoretycznego maximum t. j. tej ilości SO_2 , jaka według równania $2\text{NaCl} + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}$ przemieniłaby się powinna:

TABLICA I.

Temperatura	Mieszanina gazów przed reakcyą.				Ilość przemienionego SO_2	
	$\text{SO}_2 \%$	$\text{O}_2 \%$	$\text{H}_2\text{O} \%$	$\text{N}_2 \%$	w % użytego	w % teor. maxim.
300°	20,8	13,5	12,7	51,0	4,6	7,57
333°	27,4	12,8	11,9	48,0	4,2	9,56
376°	26,0	13,2	11,9	47,5	4,2	9,25
398°	25,4	13,4	12,4	49,2	7,7	15,87
434°	23,1	13,5	12,6	50,8	6,7	12,28
458°	19,3	14,2	13,2	53,5	38,8	54,50



W doświadczeniach tych ilości wody były stale mniejsze, aniżeli tego w stosunku do ilości SO_2 i O_2 , wymagało równanie $4\text{NaCl} + 2\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{HCl}$, to też rezultaty odpowiadają tu wahaniom ilości H_2O .

TABLICA II.

Temp.	SO_2 %	O_2 %	H_2O %	N_2 %	w % użytego	w % teor. maxim.
302°	11,0	16,0	14,5	58,8	0	0
420°	13,2	15,4	14,4	57,7	16,75	16,95
426°	16,4	14,6	13,7	54,7	7,22	9,02
445°	13,7	15,1	14,2	57,0	9,61	9,61
473°	14,4	15,0	13,9	56,5	23,48	24,32
496°	14,3	15,1	13,9	56,6	27,3	27,99
526°	16,6	14,6	13,5	55,1	27,44	33,8
552°	15,2	14,9	13,8	56,1	63,4	69,8
569°	15,6	14,8	13,7	55,7	90,0	103,0

Z powyższych dwu tablic widzimy, że przebieg reakcji jest naogół słaby do temp. mniej więcej 450°, od tej dopiero temp. zaczyna się szybszy przebieg reakcji. Dalej zauważymy, że w doświadczeniach tab. I przyrost szybkości reakcji w miarę podnoszenia się temperatury jest większy, aniżeli w doświadczeniach tab. II. Przyczynę tego zjawiska odnajdujemy w większej w pierwszym przypadku (tabl. I) zawartości SO_2 w mieszaninie stechiometrycznej, aniżeli w doświadczeniach tab. II. Jeżeli zauważymy w dodatku, że w obu razach ilości SO_2 są więcej niż wystarczające w stosunku do małej zawartości H_2O , to dojdziemy do wniosku, że szybkość reakcji prócz wysokości temperatury warunkuje się także nadmiarem SO_2 w mieszaninie stechiometrycznej.

Skloniło to Keppelera do bliższego zbadania wpływu stopnia zgęszczenia poszczególnych gazów w mieszaninie stechiometrycznej. Co dotyczy O stwierdził on, że wahania w stopniu zgęszczenia tegoż wpływają bardzo mało na szybkość reakcji i to raczej w ten sposób, że zwiększenie zawartości O wpływa ujemnie, tak jakby O grał tu rolę gazu rozrzedzającego.

Jedynie jak się okazało, stan skupienia SO_2 i pary wodnej gra rolę decydującą w przebiegu reakcji. Zamieszczona poniżej tablica wykazuje to dowodnie we względzie SO_2 :

TABLICA III.

Temp.	SO_2 %	O_2 %	H_2O %	N_2 %	w % użytego	w % teor. maxim.
393°	51,35	4,53	7,97	35,8	7,86	50,7
433°	47,65	4,97	8,6	39,2	6,56	36,5
508°	20,5	7,47	13,07	59,0	17,6	27,6

Widzimy tu, że już w temp. 393° wskutek wysokiego skupienia SO_2 (51,35%) osiągamy wydajność taką, jaką w tabl. I znajdujemy dopiero w mniej więcej 450°. Wydajność ta spada, pomimo wznoszenia się temp., w miarę zmniejszania się stopnia skupienia SO_2 . Okazuje się również dowodnie na tablicy następującej:

TABLICA IV.

Temp.	SO ₂ %	O ₂ %	H ₂ O %	N ₂ %	w % użytego	w % teor. maxim.
359°	33,9	11,6	10,95	43,7	3,76	11,7
354°	36,95	11,02	10,36	41,5	3,56	12,7
371°	73,6	4,77	4,51	17,95	7,09	118,7

W tym razie w stosunkowo bardzo niskiej temperaturze 371° dochodzimy do wydajności 118,7% teor. maximum wskutek wysokiego skupienia SO₂, wynoszącego 73,6%.

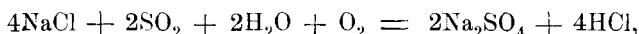
Równie decydujący wpływ na wydajność wywiera wysoki stan skupienia pary wodnej, jak to wykazuje tablica następująca:

TABLICA V.

Temp.	SO ₂ %	O ₂ %	H ₂ O %	N ₂ %	w % użytego	w % teor. maxim.
400°	11,6	10,7	43,9	35,1	77,5	77,6
408°	14,13	8,98	43,0	33,8	94,0	94,0
434°	5,47	9,95	47,2	37,4	59,2	59,0
491°	26,3	7,65	37,3	28,8	85,6	147,0

Zauważymy i tu wprawdzie współrzędnosc wysokich wydajności z wyższem skupieniem SO₂, ale biorąc pod uwagę niski naogół stopień tego skupienia i równie niskie stosunkowo temperatury i porównyując otrzymane tu wydajności z wydajnościami w podobnych warunkach, lecz wobec mniejszego skupienia pary wodnej otrzymanymi (tablice poprzednie), przekonywamy się, jak dalece wysokie skupienie pary wodnej może wpłynąć na wydajność naszej reakcji.

W powyższych zestawieniach wydajności zwraca naszą uwagę fakt zjawiania się wydajności powyżej 100% maximum teor., według równania:



wobec najmniejszej w porównaniu z innemi składnikami zawartości pary wodnej. Keppeler zauważył dalej, że w razie bardzo małych ilości tlenu w mieszaninie i stosunkowo dużych SO₂ i H₂O, wydajności przemienionego SO₂ dochodzą 400, 500 i więcej procent w stosunku do maximum teor., warunkowanego ilością tlenu. Faktów tych nie mógł sobie Keppeler początkowo wytłumaczyć. Dopiero wykazanie pierwszorzędności roli, jaką SO₂ i H₂O w reakcji odgrywają, w zestawieniu z powyższemi faktami nasunęły mu myśl, że pierwszym stadyum reakcji może tu być oddziaływanie SO₂ i H₂O na NaCl według równania $2\text{NaCl} + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{SO}_3 + 2\text{HCl}$ -- tworzenie się siarczynu sodu, który dopiero w zetknięciu się z tlenem momentalnie się utlenia. Podobna interpretacja reakcji tłumaczyłaby istotnie wszystkie dane powyższe, należało więc ją sprawdzić doświadczalnie, zobaczyć czy SO₂ jest w stanie wydzielać HCl z NaCl bez udziału tlenu.

W tym celu należało przedewszystkiem zbadać, czy brany z bomby do reakcji

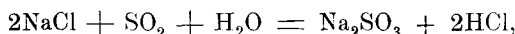


dwutlenek siarki nie zawiera tlenu. W tym celu bardzo reakcyjną hubkę platynową umieszczano w rurze i w temp. 450^0 przepuszczano przez nią SO_2 z bomby, dopóki nie zużył się cały okkludowany w niej tlen, poczem łączono wylot rury z odbieralnikiem, napełnionym gorącym zakwaszonym roztworem chlorku baru i przepuszczano dwutlenek siarki w dalszym ciągu. Skoro zaczęto przepuszczać pozbawiony w ten sposób tlenu SO_2 , nasycony parą wodną, przez rurę, napełnioną solą kuchenną, okazało się że powstają znaczne ilości kw. solnego. Aby udowodnić ostatecznie, że powyższe tworzenie się HCl związane jest z tworzeniem się Na_2SO_3 , wystudzone powstałą podczas reakcji masę w prądzie SO_2 , następnie usunięto całkowicie SO_2 prądem wodoru i masę po rozpuszczeniu jej w danej objętości $n/10$ roztworu jodu i pozostały jod mianowano tiosiarczanem. Podczas każdej próby zauważano pewne zużycie jodu, a mianowicie:

	I	II
$n/10$ I do rozpuszczenia	$25,0 \text{ cm}^3$	$25,0 \text{ cm}^3$
tiosiarczanu do mianowania.	$23,5 \text{ „}$	$20,5 \text{ „}$
$n/10$ I, odpowiadającego Na_2SO_3	$1,5 \text{ „}$	$4,5 \text{ „}$

Otrzymane w ten sposób ilości powstałego Na_2SO_3 okazały się zmałe w stosunku do wydzielonego HCl . Wytłumaczenie tego zjawiska znajdujemy w znanym składniad falcie, że Na_2SO_3 przechodzi w wyższych temperaturach w Na_2SO_4 i Na_2S według równania: $4\text{Na}_2\text{SO}_3 = 3\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{S}$. Wobec tego ilość zużytego do mianowania jodu odpowiadałaby czwartej części Na_2SO_3 , pierwotnie podczas reakcji powstałego.

W ten sposób stwierdzono jakościowo możliwość reakcji:



należało jeszcze znaleźć warunki, w jakich reakcja ta dosięga swego maximum, reakcja bowiem powyższa jest odwracalna w razie pewnego stopnia zgęszczenia wytworzonego HCl .

W tym celu dopuszczano SO_2 do rury reakcyjnej z solą kuchenną z gazomierza ściśle wymierzonego, uszczelnionego parafiną płynną. Dwutlenek siarki nasycono parą wodną na wzór poprzednich doświadczeń, przepuszczając go przez naczynie z wodą, umieszczone w termostacie. Kontrola zawartości pary wodnej w gotowej mieszaninie nie mogła się odbywać na zasadzie danych prężności pary w danych temperaturach, ponieważ SO_2 rozpuszcza się w wodzie, trzeba się więc było uciec do ilościowego oznaczenia SO_2 w mieszaninie za pomocą mianowania jodem.

Dla oszczędzenia ścisłego wymierzania biurety, wypełniano ją suchym SO_2 i mianowano ten gaz jodem. Stosunek cm^3 jodu użytego do zamianowania mieszaniny SO_2 i H_2O w biurecie do cm^3 jodu, użytego podczas całkowitego wypełniania biurety SO_2 wskazywał nam bezpośrednio zawartość SO_2 albo H_2O w mieszaninie.

Wyniki doświadczeń, zestawione przez badacza w kilku tablicach, streszczamy tu w jednej, zawierającej najważniejsze wyniki: (tabl. VI, str. 708).

Z powyższego zestawienia widzimy przede wszystkim, że ilość wydzielonego przez SO_2 kwasu solnego z soli kuchennej jest w stosunku prostym do ilości zawartej w mieszaninie SO_2 , w razie zmniejszenia zawartości SO_2 potrzebny jest dłuższy czas oddziaływania. Powtóre, maximum HCl , jaki w ten sposób daje się wydzielić, wynosi średnio 0,002 ilości doprowadzonego SO_2 , i to maximum daje się już osiągnąć w ciągu 56-minutowego trwania reakcji w warunkach w pierwszym szeregu tablicy wskazanych.



TABLICA VI.

Czas trwania reakcji w minutach	Ilość przepuszczonego SO_2 w litrach	Cisnienie barom. mm	Temperatura gazomierza	Temperatura termostatu	Stosunek H_2O i SO_2	Ilość wydzielonego HCl cm^3 n/10 HCl	Stosunek przemienionego SO_2 do zużytego
56	2	745	19°	84°	6:34	3,1	0,0020
64	2	747	20°	84°	8,4:31,4	1,9	0,0013
57	2	748	20°	84°	9,4:30,6	1,0	0,0006
113	2	756	20°	84°	9,0:31,0	1,6	0,0008
120	2	750	20°	84°	9,9:30	0,5	0,0003
115	2	753	24°	84°	9:31	3,5	0,0022
75	2	743	25°	96°	17,6:13,3	1,9	0,0012
145	1	743	26°	96°	17,6:13,3	2,5	0,0031
150	2	745	21°	96°	14,6:16,3	0,6	0,0004
91	1	745	23°	96°	17,9:13,0	1,75	0,0021

(C. d. n.).

J. Czajkowski.

Drukowanie trwałego barwnika szarego na bawełnie.

Referent Komitetu Chemicznego w Mulhouse ujawnił na zebraniu czerwcowym sposób pp. Płużańskiego i Flejszera z Iwanowo-Wozniesieńska otrzymywania w druku zapomocą barwnika siarkowego i hydrosiarczyny formalinowego barwy szarej wybitnie trwałej w mydleniu i na działanie światła.

Na tkaninie białej kolorysty nasi drukują farbą następującą.

Zawczasu, na parę godzin przed jej użyciem, mieszają 80 g barwnika siarkowego (natychmiastowego, katygenowego i t. p.) i 80 g dwusiarczyny sodowej 27° Bé. z zagęszczalnikiem (z adragantu lub gumy „british“), poczem dolewają 100 g sody, rozpuszczonej bądź w wodzie, bądź w zagęszczalniku, mieszając w przeciągu pół godziny; wreszcie dodają 60—120 g siarczyny potasu K_2SO_3 40° Bé. i 50—100 g hydrosiarczyny NF. W tych warunkach wszystek barwnik rozpuszcza się natychmiastowo.

Po druku parujemy tkaninę w przeciągu 6-u minut, pierzemy i mydlimy.

Opis rzeczonoego sposobu, podany przez pomienionych chemików w liście ochronnym z maja roku przeszłego, ilustrują próbki dobrze wykonane, z których też widać, że przepis powyższy, w odpowiedni sposób zmieniony, nadaje się także do druku ochron (rezerw) pod czerń anilinową Prud'homme'a.

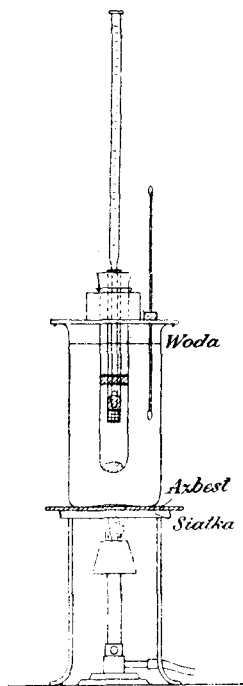
W tymże liście również wyrażona została możność nagięcia opisanej metody do drukowania wywabów na zabarwieniach zarówno oksyazowych, jak na odcieniach, uzyskanych zapomocą kombinowania zasad dwuazowanych z aminami (np. chryzoidyną); przepisów jednak ani próbek odpowiednich do listu nie dołączono. *igb.*



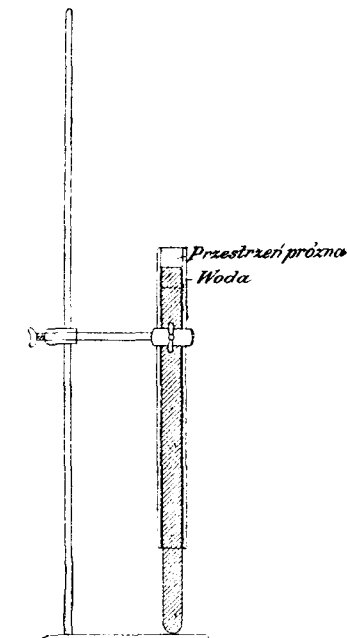
Przegląd literatury chemicznej.

Oznaczenie punktu topliwości smoły, asfaltu i t. p.

G. Kraemer i C. Sarnow podali w 1903 r. sposób oznaczania punktu topliwości smoły, asfaltu i t. p. produktów, polegający na tem, że rurkę szklaną długości 10 cm i szerokości 6—7 mm, otwartą z obu końców, pogrążali w warstwie roztopionej smoły, która po ostygnięciu w rurce tworzyła warstwę grubości mniej więcej 5 mm, szczelnie zamykającą wylot rurki. Przez drugi koniec rurki wlewano na powierzchnię zastygłej smoły 5 g rtęci i umieszczono rurkę wewnątrz wstawionej jedna w drugą zlewki, z których każda napelniona była wodą. Przez ogrzewanie wody w zewnętrznej zlewce doprowadzało się smołę do takiego stanu roztopienia, w którym rtęć prze-rywała warstwę smoły i opadała na dno zlewki wewnętrznej. Temperatura wody w tej zlewce w tym momencie wykazywała „punkt topliwości“ smoły.



Rys. 1.



Rys. 2.

Sposób ten zdaniem M. Wendrinera nie daje wyników zgodnych pomiędzy sobą, ponieważ topienie się kawałka smoły, jakkolwiek jest zależne od temperatury, nie mniej jednak nie jest wyłącznie przez nią uwarunkowane, albowiem zarówno forma, jak i wielkość kawałka smoły, jak również i szybkość podnoszenia się temperatury, wywierają wpływ widoczny. Wogóle przerwanie warstwy rozmięklej smoły przez rtęć nie może być uważane jako punkt jej topliwości w fizycznym tego słowa znaczeniu, lecz wyraża jedynie punkt końcowy, konwencyonalną miarę zmiany plastyczności smoły, wywołanej podwyższeniem się temperatury. Smoła, asfalt i t. p. przedstawiają pod względem chemicznym szereg węglowodorów, topiących się w różnych temperaturach, z których większa lub mniejsza część jest płynna już w zwykłej temperaturze, pod-

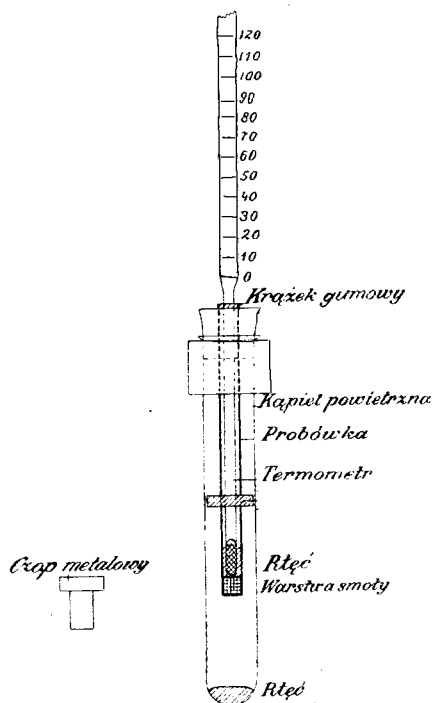
czas gdy inna część zachowuje formę stałą w temperaturze znacznie wyższej niż 100° . Podwyższanie się temperatury przez ogrzewanie z zewnątrz nie jest jednakowe w całym kawałku smoły—wewnątrz temperatura jest niższa. Spadek temperatury ku środkowi kawałka smoły jest tem większy im szybciej podnosi się temperatura na powierzchni smoły, inaczej mówiąc temperatura poszczególnych składników, a więc i plastyczność smoły zależne są od szybkości podwyższania się temperatury na zewnątrz.

Chcąc końcowy moment przerywania roztopionej smoły uczynić zależnym jedynie tylko od temperatury, należy usunąć z rachuby zupełnie wielkość czasu, inaczej mówiąc—należy równać czas podwyższania się temperatury we wszystkich poszczególnych przypadkach.

M. Wendriner roztopia dokładnie wykształtowany kawałek smoły lub asfaltu w kąpeli powietrznej w ten sposób, że cały przyrząd własnego pomysłu zanurza w kąpeli wodnej o stałej temperaturze, przewyższającej o 10° C. „punkt topliwości“ stwierdzony w przybliżeniu próbą wstępną.

Sposób Wendrinera polega na tem, że 100 g potłuczzonej smoły rozgrzewa się w temperaturze 150° C. na kąpeli olejowej. Jednocześnie w zlewce o wysokości 20 cm i średnicy 10 cm ogrzewa się litr wody do wrzenia. Zlewka pokryta jest pokrywą metalową lub kauczukową, zaopatrzoną pośrodku otworem o 26—28 mm w świetle i małym bocznym otworem, przez który przechodzi termometr (rys. 1). Podczas roztopiania smoły przygotowuje się dla każdej próby 3—4 rurki szklanych długości 16 cm, szerokości 8 mm w świetle i grubości ścianek 1 mm równo oszlifowanych z obu dwu końców. Rurki te umocowuje się w stojakach i wprowadza się do każdej z nich pręcik szklany 20 cm długi i $7\frac{1}{2}$ mm gruby, na jednym końcu równo oszlifowany tak, aby drugim końcem opierał się o podstawę stojaka (rys. 2), a następnie przesuwając rurkę tak, by górny jej koniec znajdował się na wysokości 10 mm ponad oszlifowanym końcem pręcika. W celu utrzymania stale jednakowych wymiarów tej pustej przestrzeni najlepiej jest posługiwać się metalowym czopem (na rys. 3). Gdy rurki z pręcikami są już należycie umocowane, wówczas wlewa się w pustą przestrzeń nad pręcikami po jednej kropli wody, która następnie za odpowiednim poruszeniem pręcika od dołu wypełnia włoskowatą przestrzeń pomiędzy pręcikiem a wewnętrzną ścianką rurki. Znajdującą się pod pręcikiem resztę wody wyciąga się najpierw zapomocą bibuły, a następnie ogrzewa ostrożnie płomieniem tak, aby woda w przestrzeni włoskowatej nie wyparowała. Tak przygotowaną suchą i próżną przestrzeń w rurkach napełnia się roztopioną smołą i pozostawia do zastygnięcia, poczem zapomocą noża równa się powierzchnię smoły z brzegiem rurki i wreszcie wyciąga pręcik.

Po wysuszeniu rurki wewnątrz zapomocą bibuły wlewa się na powierzchnię smoły 10 g rtęci i rurkę umocowuje zapomocą korka wewnątrz probówki 20 cm długiej i 25 mm szerokiej, która służy jako kąpiel powietrzna. Pośrodku rurki znajduje się



Rys. 3.

drugi korek, dający się swobodnie przesuwac wewnątrz probówki, a który utrzymywać ma rurkę wewnętrzną w możliwie pionowym położeniu. Dla obciążenia całego przyrządu na dno probówki wlewa się niewielką ilość rtęci, która jednocześnie zabezpiecza od przylegania roztopionej smoły. Termometr, którego podziałka 0 znajduje się o 16 cm ponad naczyniem z rtęcią, umieszczono zapomocą krążka gumowego w wewnętrznej rurce tak, aby naczynko z rtęcią pogrążało się w rtęci, nie dotykając jednak powierzchni smoły, jak również korek nasadzony na probówkę, który opierając się o pokrywę, podtrzymuje cały przyrząd w kąpieli wodnej, dopełniając przyrządu (rys. 3).

Skoro tylko woda w zlewce doprowadzona została do wrzenia usuwa się palnik i cały złożony już przyrząd wkłada się przez środkowy otwór w pokrywie do wody. Na wewnętrznym termometrze odczytuje się temperaturę, w której rtęć przerwała smolę, poczem przyrząd wyjmuje się z wody, temperaturę jej doprowadza zapomocą oziębienia o 10° wyżej, niż tymczasowo stwierdzony „punkt topliwości“ i temperaturę tę podtrzymuje się stale zapomocą małego płomyka. Do ostudzonej również probówki wprowadza się nową rurkę z tą samą smolą i powtarza doświadczenie ponownie, notując tym razem i czas od zawieszenia probówki w wodzie aż do chwili przerwania smoły. Czas ten dla zwykłych gatunków smoły wynosi 8 — 10 minut i nie powinien dla kilku równolegle wykonanych prób z jednym gatunkiem smoły wykazywać różnicy większej nad kilka sekund. Z kilku danych analitycznych, przytoczonych przez autora, wnioskować można, że przyrząd jego pomysłu ułatwia dokonywanie ściślejszych pomiarów.

Opatentowane te przyrządy M. Wendrinera wyrabia firma C. Gerhardt w Bonn. (Zeit. f. ang. Chem., 16, 624, 1905). L. E.

Nowy odczynnik na ciała o funkcji fenolowej.

W r. 1903 J. Aloy i F. Laprade zauważyli, że roztwory soli morfiny w obecności azotanu uranylu zabarwiają się na piękny kolor czerwony. W następnych badaniach autorowie przekonali się, że zabarwienie to powstaje zawsze, jeżeli azotan uranylu dolać do roztworu, zawierającego ciało o funkcji fenolowej. Dlatego też azotan uranylu lub inne sole tego metalu mogą być stosowane w chemii analitycznej, jako odczynnik na fenole. Znamy dwa szeregi soli uranowych: uranylowe UO_2R_2 — żółte i uranowe UR_4 — zielone. Podczas działania mineralnych środków redukujących na sole uranylowe nie można otrzymać związków czerwonych; jedynie pod wpływem ciał o funkcji fenolowej występuje wspomniane wyżej zabarwienie. Odczynnik najlepiej jest przygotować według następującej recepty:

10 g azotanu uranylu rozpuszcza się w 60 cm^3 wody, do roztworu dolewa się tyle amoniaku, aby można było już zauważyć strącanie się osadu, filtruje się i rozcieńcza wodą do objętości 100 cm^3 . W celu wykrycia fenolu w jakimś płynie, należy go uprzednio zobojętnić, a potem dodać doń kilka kropel roztworu azotanu uranylu; w obecności fenolów zabarwienie występuje nadzwyczaj wyraźnie. Fenole wielowartościowe, będąc mocniejszymi środkami redukcijnymi, wywołują zabarwienie intensywniejsze. Na czułość reakcyi nie wpływa obecność grup $COOH$, NO_2 i NH_3 , wprowadzenie jednak do cząsteczki kilku odjemnych grup przeszkadza reakcyi, np. kwas pikrynowy nie daje się na tej drodze wykryć. Zarówno kwasy mineralne, jak i alkalia usuwają zabarwienie odrazu. Czułość reakcyi jest znaczna; fenole dają się wykryć jeszcze w roztworach 1:10000.

Dla wytlumaczenia tej reakcyi można uczynić dwa przypuszczenia: 1) redukcya azotanu uranylu prowadzi do utworzenia się soli uranowej o zabarwieniu czerwonym, 2) zabarwienie czerwone jest kolorem właściwym produktu utlenienia fenolu. Pierwsze przypuszczenie z niektórych względów wydaje się słuszniejszym.

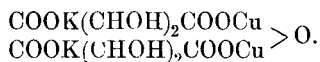
(Bull. Soc. Paris, t. 33—34, str. 860).

Fr. Zn.



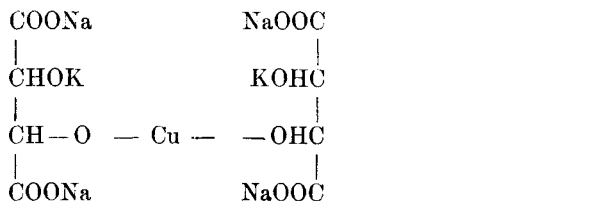
Działający składnik płynu Fehlinga.

Niepewność rezultatów, osiągniętych płynem Fehlinga, skłaniała wielu badaczy do wyświetlenia składnika, działającego w tym roztworze. Kohlenberger przypisuje mu wzór:

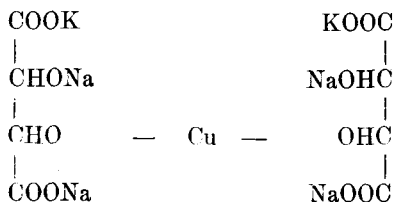


Luff, badając płyn Fehlinga, otrzymał syrop, który poczytywał za kwas cytrynowy oraz ciemno-niebieskie kryształki o wzorze $\text{K}_6\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2 + \text{CH}_2\text{O}$; Masson i Steele przypisywali temu składnikowi wzór $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{K}_3\text{Cu}_4\text{O}_{19} + 4\text{H}_2\text{O}$, a Wohl wzór:

Bullnheimer i Seitz badali winiany zasadowe miedzi i otrzymali połączenia krystaliczne, zawierające wodzian miedzi i kwas winny w stosunku 1:1 oraz 1:2, a więc, według ich nomenklatury, winiany potasowców i miedzi, i dwuwini-
niany potasowców i miedzi. Badania te naprowadziły na wniosek, że i składnik, działający w płynie Fehlinga, jest dwuwinianem sodu, potasu i miedzi; dotychczas jednak tego związku nie udało się izolować. Otrzymano go jednak zapomocą zastąpienia w płynie Fehlinga siarczanu miedzi odpowiednią ilością wodzianu miedzi, i rozpuszczając sole te w możliwie najmniejszej ilości wody gorącej; wtedy wydzieli się związek o wzorze: $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{12}\text{CuNa}_4\text{K}_2 + 11\text{H}_2\text{O}$, co odpowiada składowi dwuwini-
nianu sodu, potasu i miedzi. Stolle przypuszcza, że ten ostatni związek jest składnikiem, działającym w płynie Fehlinga, i przypisuje mu budowę, przez analogię do podania Wohla:



lub też, kształtując go na zasadzie połączenia dwu cząsteczek soli Seignettea:



W każdym razie nie ulega wątpliwości, że atom miedzi łączy tu dwie cząsteczki winianów potasowców.

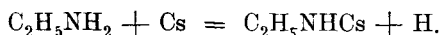
(Marre, *Révue gén. de Chim.*, VIII, 256; podług odcz. Stollee w Helsingforsie).

O działaniu etylaminu i izobutylaminu na cez.

Działając etylaminem na czysty cez, zauważyć można stopniowe zabarwianie się pierwotnie bezbarwnego płynu na kolor niebieski; kolor ten wkrótce znika, zjawia się jednak powtórnie, o ile zawartość naczynia zamieszczonego lub ogrzejemy. Tworzy się więc w ten sposób nietrwały związek cezo-etyloamonu, który się rozkłada w chwili, gdy powstaje. Jeżeli poddamy działaniu etylaminu cez stopiony i mieszamy od czasu



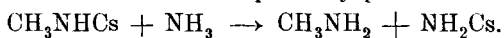
do czasu, to po kilku godzinach metal się rozpuszcza i wydziela się wodór w ilości odpowiadającej równaniu:



Sól cezowa etylaminu tworzy białe igielki, które wystawione nagle na wilgotne powietrze lub nagle ogrzane zapalają się, wydając lekką detonację; z wodą rozkłada się ona podług równania:



Izobutylamin w podobny sposób działa na cez, tworząc związek analogiczny z wyżej opisanym. Wskutek działania więc aminów pierwszorzędowych na cez tworzą się pierwotnie nietrwałe sole amonowe, które następnie przechodzą w produkty podstawienia aminów. Produkty te nie są trwałe, z łatwością się rozkładają i z wodą dają wodzian cezu i regenerują amin; przechodzą one też z łatwością przez bezpośrednie działanie innych aminów lub amoniaku w produkty podstawienia innych aminów, np.



(M. E. Rengade. Compt. rend. CXLI).

W.

Nowe źródło ropy w Turkestanie.

Ropa ta, wynaleziona w okolicy Tchinion, jest koloru prawie czarnego, o słabej zielonkawej fluorescencji i ciężarze wł. 0,860—0,866; zawiera ona dużą ilość węglowodorów gazowych; po kilku dniach ciężar właściwy wzrasta z 0,875 do 0,883.

Podczas ogrzewania w otwartym naczyniu i przepuszczania strumienia powietrza, następuje koncentracja do cięż. wł. 0,895; punkt zapłonu 75° C. W tym stanie ropa ta nadaje się jako płynny opał dla lokomotyw.

Wskutek destylacji ropy o cięż. wł. 0,870 otrzymuje się:

Stopnie C.	%	Cięż. wł.	
do 90	0,8	0,680	} W czasie destylacji H ₂ S się nie wydziela
" 90—110	1,4		
" 110—130	2,1	0,699	
" 130—150	2,9	722	
" 150—170	2,9	747	
" 170—190	3,6	762	
" 190—210	3,8	778	
" 210—230	3,6	793	
" 230—250	3,4	0,806	
" 250—270	2,9	815	
" 270—290	3,8	824	
" 290—310	65,1	0,922	
Straty	0,8		
	100%		

W razie destylacji większej ilości ropy otrzymano:

Benzyny od 0,660—0,760 14,5%,
Nafty „ 0,765—0,845 31,4%.

Pozostałość o cięż. wł. 0,924 miała gęstość mąci.

Ponowne frakcyonowanie otrzymanych produktów okazało, że ropa z Tchinionu może służyć za punkt wyjścia dla następujących produktów:

- 1) Różne gatunki benzyny, jakoto: eter naftowy, ligroina, benzyna dla motorów, do wywabiania plam i t. d.
- 2) Nafta zwykła od 30—46%.



3) Opał, który ważne znaczenie mieć może w Turkestanie nie tylko dla dróg żelaznych, ale i dla fabryk w tym urodzajnym kraju.

4) Wazelina i parafina; ta ostatnia wynosi 8% z pozostałości frakcji, co w razie produkcji rocznej 8 mil. pud. oleju surowego stanowi 5000 t parafiny.

Właściciel gruntów Tchimon utworzył niedawno towarzystwo akcyjne pod nazwą „towarzystwo fergańskie nafty“, które się rozwija bardzo szybko i pomyślnie.

(Chem. Rev. u. fett. u. Harz-Industrie, XII, 182).

T. H.

Sposób chemiczny badania masła na zjełczenie.

Substancję, powodującą gorzknienie różnego rodzaju tłuszczów, otrzymuje się zapomocą destylacji tłuszczów zjełczałych z parą wodną; destylaty owe okazują silną reakcję aldehydową. Masło zgorzkniałe reakcji tej nie posiada.

Natomiast odczynnik Welmana poprostu zmieszany z masłem zjełczałym i przesycony amoniakiem wywołuje niebieskie zabarwienie; o ile masło jest zabarwione (zielonkawie), miesza się ten odczynnik z wyżej wspomnianym destylatem,

(Soltzien. Chem. Revue ueber Fett und Harz Ind. XII, 177).

T. H.

Tantal i wodór.

Zmiany, jakim ulega tantal w wysokich temperaturach gdy żarzymy go w atmosferze różnych gazów są tak różne i głębokie, że wydawało się ogromnie pożytecznem i ciekawem bliższe ich zbadanie. Dr. von Pirani rozpoczął swe badania od żarzenia tantalu w atmosferze czystego wodoru. Na uwagę zasługuje przede wszystkim dokładność, z jaką autor starał się oczyścić wodór od domieszki pary wodnej i tlenu. Wytwarzany w aparacie Kippa wodór przechodził przez szereg płóćek, wypełnionych kolejno nadmanganianem potasu, alkalicznym roztworem kw. pyrogallusowego (dwie flaszki), mocnym ługiem potażowym, kw. siarkowym, wodzianem sodu i bezwodnikiem kw. fosforowego. Po przejściu tego szeregu aparatów puszczał autor wodór przez naczyne z rozgrzanym prawie do temperatury topnienia wapniem lub sodem, w celu zupełnego usunięcia resztek wilgoci i tlenu. Wodór, otrzymany w powyższy sposób był bardzo czysty, jak to jest widocznem z następującego doświadczenia. Cienki zwój siatki miedzianej utleniono na powietrzu, umieszczono w rurce ze szkła trudnotopliwego, rozgrzano i zredukowano w strumieniu wodoru. Kiedy siatka zredukowała się zupełnie, ostudzono część rurki za nią, pomimo to nie zauważono ani śladu wodnego nalotu, który musiałby powstać, gdyby wodór zawierał tlen. Ścisłe rzecz biorąc, wodór ten nie był pozbawiony w zupełności tlenu, gdyż w razie szybkiego puszczenia strumienia jego nad rozpalonym tantalem, ten ostatni pokrywał się cieniutką warstwą tlenku Ta_2O_5 . Tą drogą udało się autorowi oznaczyć zawartość tlenu w jego wodorze. Okazało się, że 30000 cm^3 tego gazu zawierały 21 cm^3 tlenu (0,7%). Wymienionej ilości tlenu nie można było już usunąć żadnym sposobem, zresztą była ona tak nieznaczna, że przez ogrzewanie tantalu w pewnej niewielkiej objętości wodoru nie mogła wywierać żadnego wpływu na zmiany, zachodzące w metalu. W celu zachowania większej ostrożności można jednak aparat do żarzenia tantalu urządzić w ten sposób, aby wodór, doprowadzany do niego, przechodził uprzednio nad zwojem cienkiego drucika tantalowego, rozpalonego do czerwoności. Takich aparatów używał autor w tych razach, gdy doświadczenia prowadził w atmosferze płynącego wodoru.

Tantal w postaci drucika cienkiego żarzone do czerwoności w atmosferze wodoru dotąd, dopóki waga jego się nie ustaliła. W dziesięciu doświadczeniach przekonano się, że w przeciągu 1—2 godzin waga wzrosła o 0,3%, nie powiększając się już nadal we wspomnianej temperaturze. Przez żarzenie tantalu do żółtości otrzymywano nieznaczny przyrost wagi, który dopiero w temperaturze białego żarzenia (zapomocą prądu elektrycznego) wynosił 0,4%. Ta liczba zdaje się stanowić kres zdolności pochłaniającej tantalu względem wodoru. Przeliczywszy 0,4% wagowe na objętościowe sto-



sunki, znajdziemy że 1 objętość tantalu pochłania 740 objętości wodoru. Przytoczone stosunki wagowe i objętościowe nie przemawiają za tworzeniem się jakiegos określonego połączenia między tantalem a wodorem, choć z drugiej znowu strony własności otrzymanego produktu pozwalają wnosić o istnieniu chemicznego związku, ponieważ są one zupełnie odmienne od własności tantalu metalicznego. Do tych odmiennych własności zaliczyć wypada: zachowanie się mechaniczne, wygląd zewnętrzny, zachowanie się elektryczne i zachowanie się podczas żarzenia w próżni. Normalny drut tantalowy odznacza się wysokim stopniem wytrzymałości na rozciąganie i dużą elastycznością; drut zaś ogrzany w powyższych warunkach w wodorze łatwo się rwie i kruszy do tego stopniu, że można go rozetrzeć w moździerzu na drobny proszek. Budowa tego drutu jest wyraźnie krystaliczna zarówno na powierzchni zewnętrznej, jak i na powierzchni złamania. Zapomocą mikroskopu o 100-krotnem powiększeniu można dokładnie odróżniać oddzielne kryształy. Barwa takiego drutu jest biało-metalową, podobną do barwy czystego tantalu. Opór elektryczny nowego drutu zmienił się także całkowicie, powiększa on się mianowicie od 1,7 do 2,1 raza w porównaniu z pierwotnym oporem. Zmianie ulega także współczynnik cieplny oporu: podczas gdy dla czystego tantalu wynosi on w granicach od 0 do 100° 0,3%, to dla przypuszczalnego tantalowodorowego związku wartość jego opada do 0,1%.

Wreszcie należało się przekonać, czy wszystek pochłonięty wodór można usunąć z tantalu, czy też część pozostaje związana z metalem. W tym celu autor ogrzewał zważony drut tantalowy, nasycony uprzednio wodorem w próżni i przekonał się, że już w temperaturze czerwonego żarzenia tantal traci wodór po 4 — 6 godzinach, lecz strata ta wynosi zaledwie 0,3%; pozostałe zaś 0,1% utrzymują się w tantalu nadzwyczaj uporczywie, ułatwiając się dopiero w bardzo wysokiej temperaturze tuż prawie przed rozpoczęciem topienia się drucika. Jednocześnie okazało się, że usunięcie 0,3% wodoru z tantalu nie pozbawia go bynajmniej jego specyficznych powyżej wspomnianych własności, które najoczywiej zależą jedynie od obecności tego tak trudnego do usunięcia 0,1% wodoru. Drut z zawartością 0,1% wodoru był kruchy, rwał się bardzo łatwo, elektryczny opór jego był 2,1 raza większy od oporu czystego tantalu, a cieplny współczynnik oporu wynosił 0,1%. Dopiero po usunięciu reszty wodoru tantal zyskiwał swe normalne własności. Tu wypada zaznaczyć, że na drodze ogrzewania i zmniejszania ciśnienia nie udaje się całkowicie wypędzić wodoru z drucika tantalowego, należy raczej metal stopić, aby mu przywrócić pierwotny charakter.

Z powyższego wypływa, że przy żarzeniu tantalu w atmosferze czystego wodoru mamy do czynienia z dwoma zjawiskami: z jednej strony zachodzi zwykła okkluzja (podobnie jak to daje się obserwować na palladzie), z drugiej — powstaje jakiś chemiczny tantalowo-wodorowy związek o swych indywidualnych cechach. Z 740 objętości pochłoniętego przez 1 objętość tantalu wodoru 540 objętości (0,3%) wiąże się z metalem tylko wskutek okkluzji, reszta zaś (0,1%) wstępuje z tantalem w reakcję, której produkt scharakteryzowaliśmy powyżej pod względem jego własności fizycznych.

(Ztschr. f. Elektroch. № 34, 1905).

Fr. Zn.

Wiadomości bieżące.

W Tuszczu, niedaleko Warszawy, ma powstać niezadługo huta szklana, utworzona przez pp. L. Jarunrowskiego, J. Iwanickiego i kilku kapitalistów i specjalistów czeskich.

Tow. akc. I. K. Poznański w Łodzi otrzymało pozwolenie na utworzenie tow. akc. pod firmą „Bawełna“ w celu powiększenia swoich zakładów w Turkestanie, oczyszczających bawełnę. Kapitał zakładowy ma wy-



nosić 3 mil. rb., podzielić na 12 000 akcji 250-rublowych.

Właściciele fabryki chemicznej w Strzemieszycach, pp. I. Birnbaum i M. Kohn w celu powiększenia swej fabryki chemicznej i eksploatacy fabryki kleju zakładają tow. akc. pod firmą „Strzem“ o kapitale zakładowym 750 000 rb., podzielonych na 3000 akcji 250-rublowych.

W Białej, w Galicji, powstaje fabryka chemiczna pod firmą „Beskid“, towarzystwo z ograniczoną poręką, z kapitałem zakładowym 100 000 koron. Fabryka ta wyrabiać ma środki chemiczno-farmaceutyczne i chemiczno-techniczne. Kierownikami technicznymi są magist. Świątkowski i dr. Bednarski.

Tow. popierania rosyjskich produktów naftowych w Niemczech zwróciło się do ministerium komunikacji z prośbą o niższą kosztów transportu produktów naftowych z Baku do punktów granicznych Królestwa Polskiego o $\frac{1}{100}$ kopiejki na pudzie za wiorstę, w celu skuteczniejszej konkurencji z naftą galicyjską, która, wskutek niskich kosztów transportu, coraz bardziej rzuca w Niemiec naftę rosyjską. Ministerium jednak prośbie tej odmówiło, motywując swoją odmowę tem, że w takim razie należałoby także niższą udzielić produktom, wysyłanym do portów bałtyckich.

W Savar otwarto pierwszą węgierską fabrykę jedwabiu sztucznego. Kapitału dostarczyli francuzi; dzienna produkcja tej fabryki wynosić może 800 kg jedwabiu; zatrudnia ona 500 robotników.

Londyńska „kronika finansowa“ donosi, że jedna z chemicznych fabryk w Manchesterze wynalazła barwnik, który może taką samą konkurencję wytworzyć czerni kampszowej, jaką wytworzyło naturalnemu barwnikowi indygo — syntetyczne indygo. Barwnik ten, nazwany „czernią tioailową“, jest podobno lepszy od czerni kampszowej, lecz chemicznie przedstawia związek odrębny.

Zamiast papieru cynowego wprowadzają w użycie w Niemczech tak zwany „papier aluminowy“, jest to zwyczajny papier, pokryty warstwą proszku aluminio-

wego; nadaje się on podobno szczególnie do zawijania środków spożywczych.

Z odpadków włóknistych trzciny cukrowej w fabrykacji cukru, które nie przedstawiają wielkiej wartości, można fabrykować tani papier. W Wisconsinie, w Ameryce północnej, powstało towarzystwo, które ma w Meksyku wybudować papiernię, wyrabiającą dziennie 15 t papieru z odpadków trzciny cukrowej.

E. Fuld w Mediz. Woeh. wspomina o nowym wskaźniku. Jest to wodny lub spirytusowy wyciąg czerwonej kapusty; w kwaśnym roztworze jest on czerwony, w roztworze alkalicznym przybiera cudowną barwę zieloną; jest on bardzo czułym wskaźnikiem.

Dochody fabryk. Fabryka chemiczna Hön-nigena (dawn. „Walter Feld i S-ka“) w Niemczech wypłaciła w r. 1904/5 8,25% dywidendy, wobec 10% dywidendy, wypłaconej w roku ubiegłym.

Stassfurcka fabryka chemiczna „Forter i Grüneberg“ wypłaciła w r. b. 8% dywidendy, tak samo, jak w roku przeszłym.

Tow. akc. zjednoczonych zakładów chemicznych w Charlottenburgu wypłaciło w r. b., podobnie jak w roku ubiegłym,

Tow. cukrowni w Bogatoje, samarskiej guberni zakończyło r. 1904/5 zyskiem 124 947 rb., wobec 70 659 rb. zysku osiągniętych w roku ubiegłym. Dywidendy wypłacono 8% od kop., zakł. 600 000 rb.; w r. 1903/4 dywidendy nie wypłacono.

Rosyjskie tow. Schuckert i S-ka zakończyło r. 1904/5 zyskiem 149 537 rb., wobec 57 016 rb. zysku w roku zeszłym. Dywidendy nie wypłacono.

Tow. akc. p. f. „pierwsze towarzystwo uprawy chmielu“ w Warszawie zakończyło r. 1904/5 zyskiem 10 801 rb. wobec zysku rb. 17 697, osiągniętych w r. 1904. Dywidendy wypłacono 2% od kapitału zakładowego 300 000 rb. Dywidenda w roku ubiegłym wynosiła 6%.

Belgijskie tow. akc. kopalń węgla w Po-biedience, w gub. riazzańskiej, zakończyło swój 5-ty rok operacyjny (1904) zyskiem brutto 31 235 rb., wobec 11 652 rb., osiągniętych w r. 1903.

TREŚĆ: Fabrykacja jedwabiu sztucznego i jej postępy w ostatnich latach (dok.), p. d-ra B. Szolajskiego. — Studya nad procesem sulfatowym Hargreavesa, p. J. Czajkowskiego — Drukowanie trwałego barwnika szarego na bawelnie, p. igb. — Przegląd literatury chemicznej — Wiadomości bieżące.

Wydawca J. Leski

Redaktor Br. Znatowicz

