

CHEMIK POLSKI

CZASOPISMO

POŚWIĘCONE WSZYSTKIM GAŁĘZIOM CHEMII
TEORETYCZNEJ I STOSOWANEJ

Nr 38.

20 (7) września 1905 r.

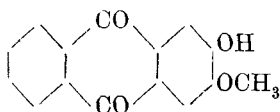
Rok V

O 2,3=dwuoksyantracenie.

(Dok.).

Przez K. Łagodzińskiego.

III. Jednometoksyhistazaryna:



Działając stężonym kwasem siarkowym przez dłuższy czas w 100° na kwas 3,4-dwumetoksy-1',2'-benzoiłobenzoesowy, wywołuje się nie tylko kondensację na dwumetoksyhistazarynę, lecz także odcepianie jednej z dwu grup metylowych. Owo odcepianie tem łatwiej zachodzi, im wyżej ogrzewa się powyższą mieszaninę. Po sześciogodzinnem ogrzewaniu wspomnianego kwasu lub dwumetoksyhistazaryny do 120—130° otrzymuje się prawie wyłącznie jednometoksyhistazarynę. Podobnie ogrzewając przez 3 godziny w 130° 1 g dwumetoksyhistazaryny z 10 cm³ 40% kwasu bromowodorowego, otrzymać łatwo jednometoksyhistazarynę.

W ten lub inny sposób otrzymana jednometoksyhistazaryna może być łatwo oczyszczona przez rozpuszczenie w rozcieńczonych alkaliach, odsączenie, przez powtórne strącenie z przesączu zapomocą kwasu, wreszcie przez przekryształowanie osadu z alkoholu lub benzolu. Z tego ostatniego otrzymuje się w postaci pięknych, pomarańczowo-żółtych blaszek, topniejących w 236°.

Jednometoksyhistazaryna w zwykłych rozpuszczalnikach jest dość łatwo rozpuszczalna. W rozcieńczonych alkaliach rozpuszcza się z czerwonofioletowym zabarwieniem. Z roztworów takich kwasy strącają wolną jednometoksyhistazarynę w postaci żółtego, przypominającego żelatynę osadu:

0,1735 g — 0,4579 g CO₂ + 0,0628 g H₂O.

Obliczano na C₁₅H₁₀O₄:

Znaleziono:

C 70,87%

71,19%

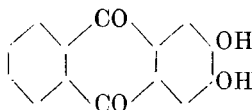
H 3,93%

3,98%.



Zbiorów Biblioteki Głównej Politechniki Łódzkiej

IV. Histazaryna:



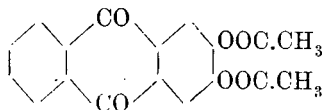
Niezwykle łatwy i przystępny sposób, w jaki otrzymuje się dwumetoksyhistazaryna, której setki gramów w krótkim czasie przygotować można, pozwala na otrzymywanie z tego pięknego ciała i samej histazaryny. W danym przypadku ma jeszcze doniosłe znaczenie i ten wzgląd, że dwumetoksyhistazaryna łatwo otrzymuje się w stanie zupełnej czystości, jest mianowicie wolna od izomerycznej dwumetoksyalizaryny. Jednakże zmydlenie obu grup metylowych połączone jest z pewnemi trudnościami. Stężony kwas siarkowy działając w niezbyt wysokiej temperaturze 130—150° odczepia przeważnie jedną tylko grupę metylową. W wyższej zaś temperaturze reakcyi tej nie należy prowadzić, ponieważ kwas siarkowy działa wówczas sulfonująco, a wreszcie choćby dlatego, że jak wykazali Liebermann i Hohenemser ¹⁾, kw. siarkowy jest w stanie wywołać w tak wysokiej temperaturze izomeryzację powstałej histazaryny na alizarynę.

W tym celu wykonany był cały szereg doświadczeń, ażeby zbadać przebieg zmydlenia pod działaniem kwasu jodowodorowego. Kwas ten jednak nie tylko zmydla, lecz także i redukuje, to też pod jego działaniem z dwumetoksyhistazaryny powstaje nie wolna histazaryna, lecz produkt jej redukcji. Natomiast najlepiej odbywa się powyższe zmydlenie zapomocą kwasu bromowodorowego o c. wł. 1,49. W rurze zatopionej ogrzano do 170—180° w ciągu trzech godzin 2 g dwumetoksyhistazaryny z 20 cm³ kwasu bromowodorowego o c. wł. 1,49. Produkt reakcyi tworzą drobne, żółte igielki. Podczas otwierania rury uchodzi bromek metylu pod nieznacznem ciśnieniem. Całą zawartość rury przemywa się na sączku. Bliższe badanie ujawniło, że ma się tu do czynienia z zupełnie czystą histazaryną. Do przekrystalizowania histazaryny użyłem wrącego alkoholu amyłowego; otrzymuje się zeń jasno-żółte igielki, które nie topnieją jeszcze w 280°. Powstała w ten sposób histazaryna ujawnia wszystkie własności, podane dla niej przez Liebermanna i Schöllera. Nie zawiera ani śladów bromu.

$$0,1461 \text{ g} - 0,3748 \text{ CO}_2 + 0,0468 \text{ g H}_2\text{O}.$$

Obliczono na C ₁₄ H ₈ O ₄ :		Znaleziono:
C	70,00%	69,96%
H	3,33%	3,55%.

Dwuacetylohistazaryna:



¹⁾ B. 35. 1778.



Otrzymana według powyższego sposobu histazaryna za ogrzaniem z bezwodnikiem octowym przechodzi w dwuacetylohistazarynę. 0,5 g histazaryny ogrzewano w ciągu dwu godzin z 30 g bezwodnika octowego. Po dwunastogodzinnem staniu wydzielili się z roztworu kryształy. Po przekrystalizowaniu z estru octowego otrzymuje się piękne jasno-żółte igły, o punkcie topnienia 206° , gdy Schöller ¹⁾ podaje $205-207^{\circ}$.

V. 2,3-Dwumetoksyantracen:



Redukcja dwumetoksyhistazaryny na odpowiednią pochodną antracenową najłatwiej udaje się zapomocą pyłku cynkowego i rozcieńczonego amoniaku. Ponieważ zaś ani produkt początkowy, ani produkt reakcji nie rozpuszczają się w rozcieńczonym amoniaku, więc powyższa przemiana udaje się jedynie wtedy, jeżeli dwumetoksyhistazaryna użyta zostanie w stanie nadzwyczajnego rozdrobnienia. Osięga się zaś to w ten sposób, że roztwór dwumetoksyhistazaryny w stężonym kwasie siarkowym wylewa się na lód. Ten sposób otrzymywania można sobie jednak uprościć, otrzymawszy bowiem z czystego kwasu 3,4-dwumetoksy-1',2'-benzoiłobenzoesowego dwumetoksyhistazarynę, nie należy jej suszyć, lecz wprost przemywszy wodą i rozcieńczonym amoniakiem, użyć do powyższej reakcji.

10 g starannie rozdrobnionej dwumetoksyhistazaryny ogrzewa się na łaźni wodnej ze 150 cm^3 5% amoniaku i redukuje zapomocą 50 g pyłku cynkowego, który należy dodawać potrosze. Początkowo występuje krwawoczerwone zabarwienie, które stopniowo ustępuje zielono żółtemu. Reakcja wymaga trzy do czterech godzin, masę reakcyjną należy przytem często mieszać. Po ukończonej reakcji należy powstały 2,3-dwumetoksyantracen odsączyć, przemyć wodą i wyciągnąć czysty produkt przez półgodzinne ogrzewanie produktu reakcji ze 150 cm^3 95% alkoholu. Gdy operacja prowadzona była należycie, wtedy przesącz alkoholowy winien ujawniać słabą niebieskawą fluorescencję i być zabarwionym na kolor żółtawy. Żółte zaś zabarwienie przesączu oraz brak fluorescencji świadczą o niezupełnej redukcji. Alkoholowy przesącz powinien być tak stężony, ażeby już z gorącego roztworu 2,3-dwumetoksyantracen się wykryształizował. Wtedy można przerwać odparowywanie i pozostały dwumetoksyantracen strącić wodą. Powstaje wtedy biały krystaliczny osad. Wydajność waha się, w zależności od stanu rozdrobnienia wynosi 50—90% teoryi.

2,3-dwumetoksyantracen krystalizuje się z alkoholu w pięknych bezbarwnych tabliczkach lub białych igłach, zależnie od stężenia roztworu. Topnieje w 204° i jest dość łatwo rozpuszczalny w zwykłych rozpuszczalnikach. Roztwór spirytusowy posiada piękną niebieską fluorescencję, podobną do tej,

¹⁾ B. 21, 2505.



ką ujawnia czysty antracen. Za ogrzaniem sublimuje się, choć znacznie trudniej od antracenu. 2,3-dwuoksyantracen tworzy z kw. pikrynowym ciemno-brunatny pikrynian, łatwo rozpuszczalny w alkoholu. W stężonym kwasie siarkowym rozpuszcza się z pomarańczowo-żółtym zabarwieniem, które za ogrzaniem przechodzi w szaro-zielone, jednocześnie zaś wydziela się dwutlenek siarki.

$$0,1560 \text{ g} - 0,4584 \text{ CO}_2 + 0,0872 \text{ g H}_2\text{O}$$

$$0,1530 \text{ g} - 0,4516 \text{ CO}_2 + 0,0775 \text{ g H}_2\text{O}$$

Obliczono dla $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2$: Znaleziono:

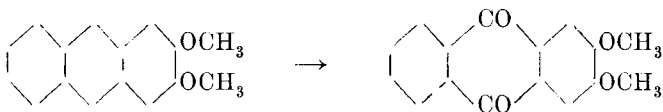
C 80,67% 80,12%; 80,45%

H 5,88% 6,20%; 5,62%

Szczególnie zachowuje się dwumetoksyantracen w roztworze kwasu octowego. W pewnych warunkach, które dotąd bliżej nie są znane, prawdopodobnie 2,3-dwumetoksyantracen polimeryzuje się, tworząc trudno rozpuszczalne ciało, krystalizujące się z kwasu octowego w pięknych białych igłach, które w 314° topnieją.

Roztwór alkoholowy 2,3-dwumetoksyantracenu, będąc wystawiony na dłuższe działanie światła słonecznego w dostępie powietrza, ulega przemianie, powstają bowiem złoto-żółte igielki, które po bliższym zbadaniu okazały się czystą dwumetoksyhistazaryną.

Tę samą przemianę 2,3-dwumetoksyantracenu w dwumetoksyhistazarynę wywołuje kwas chromowy w kwasie octowym



VI) 2,3-dwuoksyantracen.



6 g czystego 2,3-dwumetoksyantracenu ogrzewa się ostrożnie w kolbie z 40-ma cm^3 kwasu jodowodorowego o punkcie wrzenia 127° . W tym celu łączy się kolbkę z odpowiednio długą rurką powietrzną, którą następnie doprowadza się do opuszczonej chłodnicy. W ten sposób dogodnie jest obserwować wydzielanie się jodku metylu oraz zauważyć koniec reakcji. Po upływie godziny wydzielanie się jodku metylu ustaje. Otrzymuje się słomkowo-żółtą masę, którą na sączku przemyto wodą, a następnie rozcieńczonym roztworem bisulfitu. Powstały w ten sposób 2,3-dwuoksyantracen rozpuszcza się łatwo w eterze, alkoholu i kwasie octowym, trudniej natomiast w ligroinie. W rozcieńczonych alkaliach i amoniaku rozpuszcza się z żółto-zielonym zabarwieniem. Roztwory te są względnie trwałe. Roztwór 2,3-dwuoksyantracenu w rozpuszczalnikach organicznych ujawnia czerwono-niebieską fluorescencję. Związek ten posiada bardzo nieznaczną zdolność krystalizacyjną. Najlepiej



otrzymuje się z rozcieńczonego alkoholu w postaci mianowicie drobnych słomkowo-żółtych blaszek, wyglądających jednorodnie i czysto. Roztwory 2,3-dwuoksyantracenu, stojąc dłużej, ulegają rozkładowi. 2,3-dwuoksyantracen brunatnieje w 180°, około 192° występuje ciemno-brunatne, a nawet prawie czarne zabarwienie, powstające skutkiem rozkładu. W stężonym kwasie siarkowym otrzymuje się jasno-brunatne zabarwienie.

0,1620 g — 0,4756 CO₂ i 0,0762 H₂O

0,1030 g — 0,3012 „ i 0,0465 „

0,1416 g — 0,4152 „ i 0,0598 „

Obliczono dla C₁₄H₁₀O₂: Znaleziono:

C 80,00% 80,06%; 79,83%; 79,96

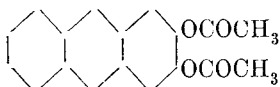
H 4,76% 5,22%; 5,01%; 4,60

Próby utlenienia 2,3-dwuoksyantracenu.

Szczególną uwagę zwraca na siebie zachowanie się 2,3-dwuoksyantracenu względem środków utleniających. W znacznym rozdrobnieniu zawieszony w wodzie nie zmienia się ani na zimno, ani w cieple pod wpływem chlorku żelazowego. Podobnie zachowuje się względem chlorków złotowego oraz platynowego. Zagotowany z rozcieńczonym kwasem chromowym lub kwasem azotowym 2,3-dwuoksyantracen ulega rozkładowi; podobnie działa alkaliczny roztwór żelazicyanku potasowego.

Suchy roztwór eterowy 2,3-dwuoksyantracenu nie reaguje też z suchym tlenkiem srebrowym; ten ostatni potęguje jedynie fluorescencję. Po odsączeniu i odparowaniu eteru pozostaje brunatny olej, rozpuszczający się w rozcieńczonych alkaliach i tworzący przeważnie niezmienny 2,3-dwuoksyantracen. Zupełnie tak samo zachowuje się ten związek względem dwutlenku ołowiu w roztworze benzolowym.

2,3-dwuacetylodwuoksyantracen.



Ogrzewając 2,3-dwuoksyantracen z bezwodnikiem octowym w obecności octanu sodowego, otrzymuje się dwuacetylopochodną. Ta ostatnia zachowuje się obojętnie względem rozcieńczonych alkaliów; dopiero podczas gotowania występuje zielono-żółte zabarwienie, świadczące o zachodzącym zmydleniu.

Dwuocetan krystalizuje się z ligroiny w drobnych żółtawych igiełkach, topniejących mniej więcej około 155° — 160°. Ujawnia słabą fluorescencję antracenową.

0,1664 g — 0,4470 CO₂ i 0,0692 g H₂O

Obliczono dla C₁₈H₁₄O₄: Znaleziono:

C 73,46% 73,27%

H 4,62% 4,76%



VII) O działaniu octowego roztworu kw. jodowodorowego na 2,3-dwumetoksyantracen.

Na zakończenie podaję opis kilku ciał, które wyosobiłem podczas otrzymywania 2,3-dwuoksyantracenu z odpowiedniego eteru pod działaniem jodowodoru o c. wł. 1,70 w roztworze kwasu octowego.

Związek $C_{30}H_{20}O_4$.

4 g czystego 2,3-dwumetoksyantracenu rozpuszczono w 35 cm^3 kwasu octowego, poczem do roztworu dodano 15 cm^3 kwasu jodowodorowego o cięż. wł. 1,70. Podczas ogrzewania powyższej mieszaniny z odwrótną chłodnicą wydziela się jodek metylu, a z brunatnego płynu osiadają wkrótce wspaniałe, połyskujące blaszki żółte. Po upływie godziny kończy się zazwyczaj osiadanie kryształów. Po ostudzeniu blaszki owe zostały odsączone i dopóty przemylwane kwasem octowym, aż cały jod zniknął; po wysuszeniu otrzymuje się 1,5—2 g zupełnie czystego produktu.

Nowy ten związek rozpuszcza się z żółtym zabarwieniem w alkaliach i amoniaku; roztwory te są na powietrzu dość trwałe. W rurkach do oznaczania punktu topnienia za ogrzaniem do 260° następuje rozkład, świadczy o nim czernienie substancji, która jednak nie topnieje. Stężony kwas siarkowy rozpuszcza nowy ten związek, zabarwiając się na pomarańczowo; za ogrzaniem otrzymuje się krwisto-czerwony kolor, w trakcie dalszego ogrzewania powstaje brudne, szaro-niebieskie zabarwienie. Nowy związek rozpuszcza się trudno w zwykłych rozpuszczalnikach; skutkiem tej nieznacznej rozpuszczalności nie można było przeprowadzić oznaczeń ciężaru cząsteczkowego.

0,2084 g — 0,6224 CO_2 i 0,0847 g H_2O

0,1710 g — 0,5082 CO_2 i 0,0691 g H_2O

0,1543 g — 0,4589 CO_2 i 0,0624 g H_2O

Obliczono dla $C_{30}H_{20}O_4$:

C . . . 81,08

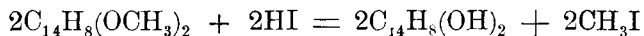
H . . . 4,50

Znaleziono:

81,44%; 81,05%; 81,10%

4,51%; 4,42%; 4,49%

Powstawanie związku $C_{30}H_{20}O_4$ z 2,3-dwumetoksyantracenu odbywać się może pod działaniem octowego jodku wodoru bardzo rozmałą drogą. Możliwe jest np., że początkowo, skutkiem odszczepienia dwu grup metylowych, tworzy się 2,3-dwuoksyantracen, który dalej dopiero reaguje z kwasem octowym. Tworzenie się związku $C_{30}H_{20}O_4$ daje się ująć we wzory w sposób następujący:



Budowa tego związku dopóty naturalnie nie może być określona, dopóki ciężar cząsteczkowy nie zostanie z pewnością ustalony. Podjąłem też kilka doświadczeń w celu poznania pochodnych tego związku; próby te jednak zostały tylko częściowo uwieńczone dobrym skutkiem.

Metylowanie związku $C_{30}H_{20}O_4$.

1 g związku $C_{30}H_{20}O_4$ i 0,56 g wodzianu potasu dodano do 25 cm^3 alko-



holu; gdy nastąpiło rozpuszczenie, wtedy dolewano po kropli wśród wstrząsania 1,26 g siarczanu metylu. Po ukończonej reakcyi mieszaninę powyższą traktowano wodą, poczem stracił się szary osad. Osad ten dość trudno rozpuszcza się w alkoholu i nie krystalizuje się z niego. W razie ostrożnego utleniania produktu metylowania w roztworze kwasu octowego zapomocą kwasu chromowego, występuje krwisto-czerwone zabarwienie.

Acetylowanie związku $C_{30}H_{20}O_4$

zapomocą bezwodnika octowego prowadzi do nowego związku, trudno krystalizującego, względnie najlepiej wskutek dłuższego pozostawienia płynu od acetylowania; nowa pochodna osiada wtedy w postaci drobnych słomkowo-żółtych kryształów. W takiej postaci nowa pochodna acetylowa daje się przekrystalizować z estru octowego, wskutek czego otrzymać można drobne krótkie słupy, ujawniające w powyższym roztworze niebieskawą fluorescencyę:

0,2098 g — 0,5482 g CO_2 i 0,0867 g H_2O

0,2200 g — 0,5772 g CO_2 i 0,0911 g H_2O

	Obliczono:	Znaleziono:
C	71,26%	71,55%
H	4,60%	4,60%

Związek $C_{30}H_{20}O_4 + 2(C_2H_5)_2O$.

Szczególnie zachowuje się związek $C_{30}H_{20}O_4$ względem zwykłego eteru etylowego. Daje on z tym ostatnim podwójne połączenie, dość łatwo rozpuszczalne w eterze. Jeżeli ogrzejemy związek $C_{30}H_{20}O_4$ z eterem etylowym z odwrótną chłodnicą, odsączymy roztwór eterowy i zapomocą odparowania silnie stężymy, to powstaną wtedy piękne zielonawo-żółte tablice. Są one dość trwałe na powietrzu i dopiero po kilku dniach wietrzeją, przechodząc w jakąś brunatną substancję. Roztwór eterowy ujawnia piękną fluorescencyę niebieską. W rozcieńczonych alkaliach rozpuszcza się nowy ten związek $C_{30}H_{20}O_4 + 2(C_2H_5)_2O$ z zielonawo-żółtym zabarwieniem. W rurkach do topienia zachowuje się on zupełnie tak samo, jak i związek $C_{30}H_{20}O_4$, nie topnieje jeszcze w 230° .

0,1952 g — 0,5461 g CO_2 i 0,1109 g H_2O ;

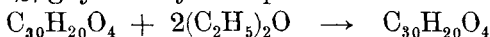
0,1458 g — 0,4092 g CO_2 i 0,0873 g H_2O .

	Obliczono dla $C_{30}H_{20}O_4 + 2(C_2H_5)_2O$:	Znaleziono:
C	77,02%	76,28%; 76,54%
H	6,75%	6,31%; 6,65%

Podczas spalania substancyi w obu razach dał się zauważyć nieznaczny wybuch, przyczem spalanie się odbywało się w dwu fazach: z początku analizy palił się eter a następnie już normalnie wyżej topniejący związek. Związek $C_{30}H_{20}O_4 + 2(C_2H_5)_2O$, ogrzany w otwartych rurkach do $100 - 110^\circ$, traci zupełnie eter etylowy. Doświadczenie ilościowe dało wynik następujący:



Z 0,216 g substancji ubyło po 2-godzinnem ogrzewaniu do 100 — 110°. 0,0541 g, czyli 24,94%, gdy teoretycznie przemianie:



towarzyszy obniżenie ciężaru o 25%.

Część pracy powyższej wykonałem podczas mej działalności w genewskiej „Ecole de chimie“ wspólnie z p. d-rem Georges Lorétan. Dr. Lorétan opublikował spostrzeżenie swoje w rozprawie doktorskiej z r. 1896 pod tytułem „Nouvelle Synthèse de l'Hystazarine et recherches sur ses dérivés“. Poczytuję sobie za miły obowiązek wspomnieć tu zasługi d-ra Lorétan i podziękować mu serdecznie za jego pomoc. Podczas lat 1904—05 podjąłem powyższe badanie w Warszawie i poddałem dawne spostrzeżenia nowemu opracowaniu.

O procesie jęlczenia tłuszczów.

Według odczytu d-ra J. Klimonta.

Wszystkie tłuszcze, pozostawione w zwykłych warunkach sobie samym, nabierają po pewnym czasie drapiącego smaku i ogromnie nie milego zapachu. Zjawisko to powszechnie jest znane jako jęlczenie tłuszczów. Nie we wszystkich przypadkach jęlczenie odbywa się z jednakową szybkością; zależy ono od jakości tłuszczów i od warunków zewnętrznych.

Istota procesu jęlczenia nie jest jeszcze dokładnie wyjaśniona; znana nam jest raczej strona zewnętrzną procesu, objawiająca się w wywoływaniu subiektywnych wrażeń smaku i zapachu. Przyczyna tego braku ścisłych przedmiotowych wiadomości o procesie jęlczenia jest bardzo prosta: reakcje, wywołujące jęlczenie tłuszczów, wydają minimalne ilości produktów, które zupełnie wystarczają, aby całej masie nadać pewien zapach i smak, są jednak zbyt małe, aby je można było wyosobnić i poddać badaniu analitycznemu. Wiadomem wszak jest, że minimalne, wprost nieuchwytnie ilości substancji wonnych lub obdarzonych pewnym smakiem, zdolne są do podrażnienia odpowiednich nerwów; dlatego też w niektórych przypadkach podczas badania smak i powonienie są najlepszymi odczynnikami; podczas gdy w wielu razach metody chemii analitycznej odmawiają zupełnie posłuszeństwa, nos i podniebienie nie zawodzą nigdy.

Jeżeli więc z jednej strony, dzięki subtelnej wrażliwości naszych organów smaku i powonienia, z największą łatwością możemy stwierdzić proces jęlczenia, to z drugiej znowu strony brak nam obecnie metody do bliższego zbadania tego procesu. A jednak możemy wyrobić sobie pewien pogląd na istotę jęlczenia. Postarajmy się tylko na podstawie naszych ogólnych wiadomości o tłuszczach i niektórych praktycznych i doświadczalnych danych narysować przypuszczalny obraz procesu jęlczenia i zobaczymy, o ile będzie on zgodny z tem, co spostrzegamy w naturze. Jeżeli rezultaty naszego rozumowania odpowiedzą zupełnie spostrzeżeniom, wówczas nabierze ono mocy prawdopodobieństwa, nie może jednak nigdy być uważane za rzecz pewną i doowiedzoną. Jak to już wyżej zaznaczyliśmy, dwa czynniki decydują o zjęlczeniu tłuszczu: zapach i smak. Istotniejszy jest jednak zapach tłuszczu, niż jego smak. To też i w życiu codziennem rozpoznajemy stary tłuszcz zapomocą organu powonienia. Nic w tem dziwnego, gdyż ustaloną jest rzeczą, że substancje, obdarzone wstrętnym zapachem, posiadają równie nie miły smak. Prawdopodobnie więc wszystkie produkty, po-



wstające podczas jęlczenia i wydające przykrą woń, przyczyniają się też do wywołania owego charakterystycznego „drapania” podniebienia i gardła. Jeżeli obok tych ciał istnieją jeszcze takie, które posiadają jedynie niemily smak, pozbawione zaś są zapachu, to rola ich w wywoływaniu zjawiska jęlczenia jest drugorzędna. Dlatego też w procesie jęlczenia mamy przeważnie do czynienia z substancjami wonnymi.

Teraz następuje się pytanie, jakim warunkom muszą zadośćczynić te substancje wonne. Prosta rzecz, że muszą one odpowiadać dwu warunkom: 1) muszą zawierać t. zw. „aromatoforyczną” grupę, jako przyczynę ich zapachu, 2) obecność ich musi się dać łatwo wytłumaczyć jako rezultat rozpadu i różnych przemian substancyj, składających tłuszcz, a więc przede wszystkim kwasów tłuszczowych i alkaliów.

Do ciał, posiadających aromatoforyczną grupę, zaliczyć należy: alkohole, eter, ketony, aldehydy, kwasy, estry, laktony aromatyczne, fenole, eter fenolowe, nitrocyanowe, sulfocyjanowe i izocyjanowe związki, wreszcie niektóre substancje, zawierające grupy azotowe i siarkowe.

Z pośród wymienionych ciał warunkowi drugiemu, zależnemu jedynie od składu chemicznego i natury tłuszczów, uczynić zadość mogą tylko: alkohole, eter, aldehydy, kwasy i estry. Kwasy powstają jako pierwszy produkt rozpadu glicerydów; alkohole, aldehydy i kwasy mogą występować wskutek utlenienia i rozpadu oksykwasów; oprócz tego aldehydy mogą być uważane za produkt utlenienia alkoholów; obecność zaś estrów i eterów objaśnić nie trudno wobec powstających podczas jęlczenia kwasów i alkoholów. Czy obecność wszystkich wyliczonych powyżej ciał stanowi o zjęlczeniu tłuszczu, czy też niektóre z nich nadają starym tłuszczom ich specjalne własności, trudno orzec; faktem pozostaje tylko to, że w zjęlczalym tłuszczu innych rodzajów ciał być nie może.

Mając te dane, postaramy się teraz odpowiedzieć na pytanie, wskutek czego i jak mogły powstać te substancje. Z punktu widzenia chemicznego odpowiedź nie następuje żadnych szczególnych trudności. Wszystkie te ciała są produktami hydrolizy, rozpadu i utlenienia, które to procesy mogą się z łatwością odbywać już w obecności wody i tlenu i tych substancyj, jakie zawiera powietrze. Ponieważ zaś każdy tłuszcz znajduje się w bezpośrednim zetknięciu z temi ciałami, mogą więc w nim zachodzić następujące procesy. Pod wpływem wody ester ulega przede wszystkim zmydleniu: powstaje alkohol (np. gliceryna) i kwas. Jeżeli kwas ten jest kwasem nasyconym, to zachowuje się on dość odpornie względem wymienionych czynników. Nienasycone zaś kwasy mogą dołączać wodę, wskutek czego powstają oksykwasy, te zaś, utleniając się dalej i rozpadając, dają aldehydy, wreszcie kwasy; mogą też nienasycone kwasy wobec wody i tlenu dołączać dwie grupy wodorotlenowe i utleniać się następnie według schematu kwasów dwuoksykarbonowych, rozpadając się ostatecznie na kwasy z mniejszą ilością atomów węglowych w cząsteczce. W tym przypadku mogą też powstawać aldehydy. Śród alkoholów, powstających wskutek hydrolizy estrów musi występować w znacznej mierze gliceryna. Co do roli i losu tego ciała w procesie jęlczenia tłuszczów, trudno jest orzec coś stanowczego, ale wydaje się, że gliceryna nie odgrywa żadnej pierwszorzędnej roli. Z powodu swego znacznego ciężaru właściwego znajduje się ona zwykle w niższych warstwach tłuszczu, wskutek czego unika bezpośredniego zetknięcia z powietrzem. Zresztą, jako alkohol zupełnie nasycony jest ciałem względnie trwałym i nie ulega żadnemu wpływowi ze strony wody. A przecież woda jest właśnie tym pierwszym czynnikiem, który rozpoczyna dzieło zniszczenia w naturze, dopiero jej śladami kroczy tlen, kładąc kres rozpoczętym przez wodę procesom. Tak przynajmniej odbywa się w naturze rozpad kwasów i alkoholów nienasyconych.

Z powyższego wypływa, że proces jęlczenia składa się z dwu poszczególnych procesów: hydrolizy i utlenienia, połączonego z rozpadem cząsteczki. Oba te procesy mogą przebiegać równolegle i jednocześnie, mogą też być oddzielne. Wiadomo jest,



że autohydroliza (zmydlanie estrów) zachodzi jedynie dzięki enzymom, może więc tylko odbywać się w ich obecności. Najlepszym tego dowodem jest, że zupełnie czysty, zubożniętym starannie tłuszcz nawet po roku nie nabiera kwaśnych właściwości, choć już daleko wcześniej zaczyna wydawać woń zjełczałą. Natomiast tłuszcz, zawierający jakieś domieszki odpadków organicznych, jak np. łój zwierzęcy, staje się bardzo szybko kwaśnym. Znane jest także wprost przeciwne zjawisko: olej kakaowy jest stale kwaśny, a jęlczej nadzwyczaj trudno, pomimo, że w czekoladzie jest stale w zetknięciu z hygroskopijnie działającym cukrem.

Niektórzy chemicy przemawiali za tem, aby proces hydrolizy wyłączyć zupełnie z procesu jęlczenia, twierdząc że hydroliza jest tylko warunkiem powstawania kwasów w tłuszczach, utlenienie zaś stanowi istotę jęlczenia. Taki pogląd wydaje się niesłusznym. Obadwa te procesy wzajemnie się dopełniają; każdy z nich i oba razem składają się na wywołanie zjawiska jęlczenia. Wprawdzie w hydrolizie glicerydów, gdzie powstaje gliceryna, alkohol nie odpowiada warunkowi co do smaku i zapachu, jest bowiem bezwonny i nie posiada przykrego smaku. Jeżeli zaś przypuścimy, że gliceryna, choć z trudnością, ulega dalszemu wpływowi tlenu, to otrzymamy aldehyd i kwas, a te ciała mogą się już przyczynić do nadania tłuszczowi zapachu. Zresztą drugą część składową estrów — kwasy należy uważać za właściwy czynnik jęlczenia, ponieważ wiele z nich, szczególnie niższych posiada ogromnie charakterystyczną nieprzyjemną woń (np. masłowy, waleryanowy, kapronowy i inne).

Z powyższego wypływa, że w zjełczałym tłuszczu powinny się znajdować a priori alkohole, aldehydy, kwasy i etery. Zobaczmy teraz, jaki materiał doświadczalny dostarczyły badania nad tłuszczami. Scała wykrył w zjełczałym oleju oliwkowym aldehyd enantowy, kwas mrówkowy, kw. octowy, masłowy, azelainowy i korkowy. Wszystkie te produkty mogły w sposób nadzwyczaj prosty powstać z kwasu olejowego. Schmidt poddawał zjełczone tłuszcze destylacji z parą wodną i w destylacie wykrył silnie redukujące produkty, które uważał za aldehydy. Amthor również i Reinmann stwierdzili w starym maśle kwasy płynne, alkohol i ester etylowy kwasu masłowego. Wogóle można ustalić do pewnego stopnia fakt, że zjełczone tłuszcze zawierają aldehydy. Tu jednak wypada się zastrzedz, że zjełczość nie jest uwarunkowana jedynie przez obecność aldehydów. Często zdarza się też, że w tłuszczu, posiadającym już wszystkie oznaki zjełczenia, nie można wykryć aldehydu, być może dlatego, że natura wielu aldehydów z większą zawartością węgla nie jest nam znana, nie możemy więc posiadać pewności, że aldehydy te można wykryć tą samą metodą, co i aldehydy niższe.

Co zaś dotyczy kwasów, alkoholów i estrów, to obecność tych ciał w tłuszczach wielokrotnie już stwierdzono.

Sam proces jęlczenia jest stopniowym. Pierwsza faza tego polega, zdaje się, na przyłączeniu grup wodorotlenowych do produktów, składających tłuszcz. Przypuszczeniu temu odpowiada zupełnie okoliczność, że jęlczejący tłuszcz wykazuje zazwyczaj wyższą „liczbę acetylową“, niż tłuszcze świeże, co przemawia właśnie za powiększeniem się liczby grup hydroksylowych. Objaśnienie jęlczenia z udziałem wody, tlenu i powietrza wymaga, aby tłuszcz był w ciągłym zetknięciu z temi ciałami. Tymczasem tłuszcz styka się z powietrzem tylko w swej warstwie zewnętrznej. To też warstwa ta ulega rozkładowi najszybciej, a w miarę głębokości proces jęlczenia zaznacza się coraz słabiej, a jednak jeszcze dość wyraźnie. Zjawisko to daje się wytłumaczyć w ten sposób, że tłuszcze posiadają pory, któremi przedostaje się woda i powietrze do wnętrza, obok tego tłuszcze są zdolne do pochłaniania i uporczywego utrzymywania wilgoci, jak to stwierdzają liczne doświadczenia.

Wreszcie czynnikiem, sprzyjającym jęlczeniu tłuszczów, jest światło; do tego



przekonania dochodzimy na zasadzie licznych spostrzeżeń praktyków. Obok tego należy uwzględnić, że proces ten ułatwiać może także pewien rodzaj bakteryj.

Teraz wypada jeszcze zastanowić się nad różną szybkością jęlczenia, jednocześnie postarać się znaleźć przyczynę, dla której jedne tłuszcze ulegają tej zmianie w znacznie krótszym czasie, niż inne. Powyżej zaznaczyliśmy, że początek jęlczenia stanowi połączenie się wody lub wodotlenowych grup do nienasyconych związków. Stąd wypada, że tłuszcze zawierające więcej nienasyconych kwasów, będą ulegały procesowi jęlczenia w znacznie szybszym tempie. Rzeczywiście olej oliwkowy, składający się prawie całkowicie z estrów kwasu olejowego, posiadającego jedno podwójne wiązanie, jęlczeje z nadzwyczajną szybkością, szczególnie jeżeli weźmiemy pod uwagę gatunki mniej czyste, zawierające pewną domieszkę ciał białkowych. Jęlczenie odbywa się w tych przypadkach z taką intensywnością, że produkty tej zmiany można z łatwością wykryć. Ponieważ wszystkie schnące oleje zawierają nienasycone kwasy z jednym lub kilku podwójnymi wiązaniami, ulegają więc one jęlczeniu szybciej, niż inne tłuszcze.

Jeżeli zaś równie szybko psują się inne tłuszcze, procentowo znacznie uboższe w kwasy nienasycone, to przyczyny tego zjawiska należy szukać gdzieindziej, najczęściej zaś w obecności jakichś domieszek odpadków organicznych, a co za tem idzie w obecności bakteryj.

Pozornie przeczy powyżej streszczonemu pogładowi zachowanie się czystej oliwy, którą można bardzo długo przechowywać bez widocznych skutków jęlczenia. W rzeczywistości zaś tę odporność swą oliwa zawdzięcza tylko swej czystości i zwyczajowi przechowywania jej w dobrze zamkniętych naczyniach. Jeżeli zaś w oliwie takiej wskutek jakichkolwiek bądź przyczyn zacznie się jęlczenie to postępuje ono dalej z taką samą szybkością jak w oliwie surowej.

Oleje schnące jęlczeją tak szybko, że często już zaraz po pociągnięciu olejem lnianym daje się wyraźnie wyczuć w powietrzu zapach aldehydu enantowego i alkoholu oktylowego, a w fabrykach linoleum powietrze przepełnione jest wonią akroleiny, która może powstać jedynie z gliceryny. W badaniu szybkości jęlczenia rozmaitych tłuszczów wypada jeszcze uwzględnić budowę cząsteczki tłuszczu, która musi też odgrywać tu wcale niepodrzedną rolę. O budowie jednak tłuszczów i olejów wiemy obecnie bardzo mało, trudno więc ogromnie określić zależność między budową cząsteczki a zdolnością do jęlczenia. Że jednak zależność ta istnieje, nie ulega kwestyi.

Fr. Zn.

Farbowanie tkanin mieszanych na kolor czarny.

W farbierstwie tkanin z włókien mieszanych, mianowicie bawełny z wełną i wełny z jedwabiem, używanych jako materiały na suknie i podszewki, uczuwa się brak dobrego sposobu farbowania na jednolity kolor czarny, który byłby zarówno tani jak trwały na wpływy powietrza i światła. Pod tym względem dotychczasowa metoda farbowania półwełny szwankuje niemało. Polegająca na uprzednim traktowaniu wełny sumakiem i zaprawą żelazową, ponieważ także żółtym żelazocyankiem potasu, na następne gotowaniu tejże wełny w dwuchromianie i na końcowem wyfarbowaniu kampezem, daje wyniki dość dobre, ale po jakimś czasie barwa staje się matowa, nabierając odcienia zielonkawo-szarego, a włókno — szorstkości w dotknięciu.

Niemniej znośny kolor czarny otrzymuje Fr. Kōnitzer¹⁾ wytwarzając uprzednio na bawełnie (tkaniny półwełnianej) czerń anilinową sposobem utlenienia, przyczem chromową kąpiel wywołującą stosuje równocześnie dla wełny, a wreszcie farbuje

¹⁾ Ztschr. f. Farben u. Textil-Chemie 1905, str. 314.



ostatnią kampszem. Czerń w ten sposób uzyskana nie jest w tonie dość czysta i co gorsza, nieraz wpada w odcień brązowy.

Za zasługę można będzie poczytać pomienionemu badaczowi, że w dalszych zabiegach dla ulepszenia czerni na półwełnie, zatrzymał się na cennej własności czerwonego żelazicyanku potasu, za sprawą którego, jak wiadomo zieleniejąca czerń anilinowa staje się niezieleniejąca, i że wypracował nowy sposób farbowania włókien mieszanych na kolor czarny, sposób, któremu śmiało można wróżyć przyszłość, o ile tylko owa sól stanieje, czego też należy oczekiwać.

Metodę swoją oparł na uwadze uczynionej przez Kertesza, który opisując ową zaletę czerwonego żelazicyanku dla czerni anilinowej²⁾, wyraził przypuszczenie, że sól ta chroni czerń od zielenienia i z tego bodaj względu, że podczas parowania zostaje wytworzony na włóknie błękit pruski, a ostatni się łączy z czernią na związek metalo-organiczny.

Uwzględniając rzeczoną uwagę Fr. Kōnitzer farbuje półwełnę, naprzód znany sposóbem na kolor błękitu pruskiego zapomocą czerwonego żelazicyanku potasu; potem dokładnie upraną tkaninę niebieską traktuje zaprawą pod czerń anilinową stosowaną dla bawełny. Po wyjęciu towar zostaje umieszczony w aparacie, albo izbie utleniającej aż do zzielenienia, wreszcie czerń się wywołuje zapomocą dwuchromianu. Czynność ostatnią można zastąpić ze skutkiem równie dobrym przez parowanie tkaniny zazielenionej w kotle Mathera i Platta.

Od dwu lat wynalazca metody rzeczonej stosuje ją z powodzeniem w swojej fabryce nie tylko dla półwełny, której ufarbował znaczne ilości, ale także dla wełny czystej i półjedwabiu.

igb.

Działanie alkaliów na siarkę.

Ciekawy przyczynek do powstawania hydrosiarczynów, tematu, który nie schodzi z łamów wszystkich czasopism kolorystycznych, pomieścił w jednym z nich¹⁾ p. H. Pomeranz, chemik zakładów tow. akc. „Zawiercie“.

Reakcyja wodzianu sodowego na siarkę znalazła już przed laty zastosowanie w kolorystyce jako rezerwa (ochrona) do druku pod indygo „parowe“ sposobem glukozowym, z którą Bloch i Schwarz sprzęgli połączenia dwuazowe nierozpuszczalne, wytwarzane na włóknie, dla uzyskania rezerw barwnych.

Według ich wskazówek, na tkaninie napojonej glukozą i β -naftolem drukujemy połączenie dwuazowe zmieszane z siarką, jako ochroną i na niej indygo z wodzianem sodowym. Po odpowiednim wyparowaniu i utlenieniu wodą, otrzymujemy druk kolorowy pod indygiem.

Niestety czerwień paranitranilinowa w tym rodzaju fabrykacji nie daje się użyć, albowiem podczas parowania ulega ona skażeniu, gdy inne barwy, np. bordeaux α -naftyloaminowe udaje się bez zarzutu. Zachodzi tu podobieństwo do działania hydrosiarczynów, które doskonale wywabiają czerwień paranitranilinową, a bardzo słabo pomienione bordeaux.

Praktyka też stwierdziła, że w podobny sposób reaguje mieszanina z siarki i wodzianu sodu, użyta w stosunku $3\text{NaOH} + 2\text{S}$. Zagęszczona gumą british, po kolejnym parowaniu bez powietrza w przeciągu 4—5 minut, daje wywab naprzód brunatny. Rzeczone zabarwienie jest wynikiem tego, że pod wpływem temperatury podwyższonej barwnik azowy się rozszczepia na swe części składowe, a one łącząc się z Na_2S

¹⁾ Chemiker Ztg. 1890, str. 12. Färb. Ztg. 1889 — 90, str. 213. f. Farb. u. Text.-Chemie 1905, № 16, str. 392—3.

²⁾ Ztschr.



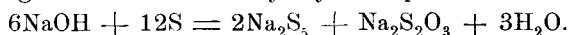
i siarką, wytwarzają ów brunat. Zapomocą usilnego mydlenia usuwamy, a na jego miejscu osiągamy wywabowy druk biały, acz nieczysty.

Siłę tę wywabową zawdzięczamy zapewne hydrosiarczynowi. Najniższy ten produkt utlenienia powstaje obok jednosiarczków podczas słabego, albo też krótkotrwałego działania NaOH na S, według wzoru:

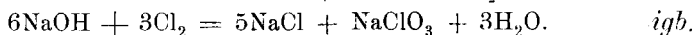
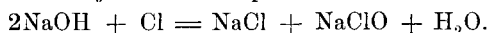


(Nie zgadza się ta formuła hydrosiarczynu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_2$ ze wzorem ogólnie przyjętym: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, mianowicie przez Bernthsen, Nobla, Moissana i Bazlena, który to wzór można wyprowadzić, według d-ra Friedricha ¹⁾, z równania: $8\text{NaOH} + 5\text{S} = 3\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$).

Natomiast wyższy stopień utlenienia t. j. tiosiarczan obok wielosiarczków otrzymujemy przez energiczne działanie i w wyższych temperaturach:



Zauważyć tu można pewną analogię między siarką i chlorem w ich stosunku do wodzianu sodu, do czego zresztą upoważnia natura wybitnie elektroodjemna obu pierwiastków. Chlor również daje obadwa stopnie utlenienia zależnie od temperatury:



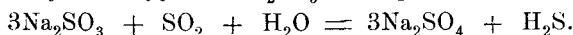
Studia nad procesem sulfatowym Hargreavesa.

(Dok.).

Próby, powtórzone w temperaturze kąpieli siarkowej, a nawet jeszcze wyższej powietrznej, dały te same rezultaty ujemne. Tylko w jednym przypadku, kiedy Na_2SO_3 był przypadkowo nieco wilgotny, udało się Keppelerowi otrzymać próbę heparową na srebrze. Podjął on więc szereg nowych doświadczeń z udziałem pary wodnej i odrazu zauważył tworzenie się Na_2S wskutek pojawienia się znacznych ilości H_2S w wychodzącym z rurki prądzie pary wodnej.

Reakcyą więc $4\text{Na}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{S}$ wymaga obecności wody; Keppeler tłumaczy to pierwotnie hydrolizującym działaniem wody na Na_2SO_3 według równania $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH} + \text{SO}_2$.

Powstały w ten sposób wolny dwutlenek siarki działa w drugim stadium reakcyi z udziałem wody utleniająco na Na_2SO_3 według równania:



Tem też tłumaczy się fakt, zaobserwowany przez Keppelera podczas reakcyi HCl na Na_2SO_3 , że ilościowe występowanie powyższej reakcyi ubocznej nie zależy zupełnie od ilości umieszczonego w rurze reakcyjnej Na_2SO_3 ; zależy ono, jak należy wnosić z powyższego, od ilości wody, jaka się podczas reakcyi $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ w stanie wolnym wydziela.

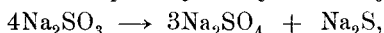
W jakim stopniu ta reakcyja uboczna zachodzi w procesie Hargreavesa orzec trudno, mamy tu bowiem stale w nadmiarze zarówno SO_2 , jak i H_2O . W każdym razie należy się spodziewać, że właśnie z tych powodów musi ona odgrywać w procesie rolę niepoślednią.

I znowu, dla łatwiejszego objęcia przedmiotu, zreasumujmy sobie wyniki powyższych badań Keppelera. Dowodzą one nam, że tworzenie się w pierwszym stadium procesu Hargreavesa kwasu siarczanego z dwutlenku siarki, tlenu i pary wod-

¹⁾ Ibidem. № 17, str. 432.



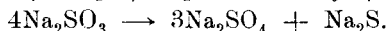
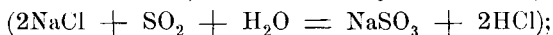
nej jest niemożliwe tak ze względu na niemożliwość powstawania w wysokich temperaturach procesu związku H_2SO_3 , przez który proces tworzenia się H_2SO_4 przechodzić musi, jako też z powodu znacznego zmniejszenia się zdolności utleniających (aktywności) tlenu wskutek ogrzania go do wysokiej temperatury w piecach pirytowym i reakcyjnym. Wobec tego występuje na plan pierwszy reakcja między dwutlenkiem siarki, parą wodną i solą kuchenną (bez udziału tlenu), reakcja sama w sobie wielce ograniczona co do wydajności Na_2SO_3 i HCl warunkami równowagi między SO_2 a HCl , lecz wzmożona skutecznie zapomocą reakcji ubocznej:



która, niszcząc Na_2SO_3 , usuwa przyczynę odwrotnego działania nań HCl .

Z powyższymi wynikami w zupełnej zgodzie jest fakt, stwierdzony przez Keppelera w początku jego badań, że stopień zgęszczenia tlenu w mieszaninie gazów reakcyjnych nie ma w procesie Hargreavesa prawie żadnego znaczenia. Rola tlenu w procesie ogranicza się bowiem do ostatecznego utleniania siarczynu sodu na siarczan, w razie zaś braku tlenu ta sama przemiana skutecznie się samoistnie przy pomocy reakcji $4\text{Na}_2\text{SO}_3 \rightarrow 3\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{S}$, która wówczas zajmuje w procesie stanowisko pierwszorzędne.

Powyższe wyniki pracy Keppelera, jego wyjaśnienie biegu procesu Hargreavesa nie wprowadziły żadnych nowych pomysłów do przeprowadzenia procesu w technice. Chemiczno-techniczna strona procesu, najlepsze warunki, w których proces zachodzi, wyświetlone są przez technikę dostatecznie i nie braku w tym kierunku, ale trudności urządzeń mechanicznych stoją na przeszkodzie szerszemu jego zastosowaniu. W jednym jednak przypadku praca Keppelera wykazuje bezużyteczność usiłowań podniesienia wydajności procesu, mianowicie przez użycie tlenu o większej koncentracji. Dopokąd bowiem panowało mniemanie, że pierwszym etapem w procesie Hargreavesa jest tworzenie się kwasu siarczanego z dwutlenku siarki, pary wodnej i tlenu, nieodzownie nasuwała się myśl, że w miarę zwiększenia koncentracji tlenu utlenianie się SO_2 na SO_3 winnoby być żywsze, a więc i wydajność ostateczna siarczanu sodu większa. Wynalazek Lindego, wyodrębnianie tlenu z powietrza skroplonego drogą destylacji przerywanej, dawał możliwość wytworzenia tych, jak sądzono, najkorzystniejszych warunków. To też projekt Hempla zamiany powietrza w procesie Hargreavesa na tlen czysty, zastosowano w fabryce „Rhenania“ i wystawiono kosztowny aparat Lindego. Tymczasem, jak to widzimy z pracy Keppelera, jest to wysiłek zbyteczny i bezcelowy. Tlen, jakeśmy to widzieli powyżej, gra w procesie Hargreavesa rolę podrzędną tak dalece, że można się obyć nawet bez jego obecności



Nawet nadmiar tlenu nie wytwarza przejściowo kwasu siarczanego, gdyż utlenianie się SO_2 na SO_3 przy pomocy tlenu jest niemożliwe w temperaturze procesu Hargreavesa. Stosowanie więc tlenu o wyższej koncentracji jest w procesie zbyteczne, a zrozumiałem staje się to dopiero na podstawie wywodów Keppelera.

W drugim wreszcie przypadku udało się Keppelerowi zwrócić uwagę na niewłaściwe tłumaczenie pewnego nieprzyjemnego zjawiska, jakie w technicznym stosowaniu procesu Hargreavesa zachodzi, i wskazać właściwą jego przyczynę. Zjawiskiem tem jest stapianie się masy reakcyjnej wobec niewielkiego stosunkowo przekroczenia warunków temperatury, najodpowiedniejszych dla procesu. Masa traci wskutek tego sztucznie nadaną jej porowatość, staje się mało dostępną dla gazów reagujących, tak, że trzeba daną komorę reakcyjną wyłączać i zmieniać w niej ładunek. Tłumaczono to sobie, na mocy dawniejszych poglądów tem, że mieszanina soli kuchennej z powstałym podczas reakcji (przejściowo) dwusiarczanem sodu topi się w stosunkowo ni-



skiej temperaturze. Przypuszczając jednak, że w procesie Hargreavesa powstaje dwusiarczan sodu, trzeba również przypuścić możliwość tworzenia się kwasu siarczanego w pierwszym stadium procesu. Keppeler zajął się wyświetleniem tego faktu. Twierdził on, opierając się na swych doświadczeniach, że przyczyny szukać tu należy w niskim stopniu topliwości mieszaniny soli kuchennej z siarczanem sodu i zajął się oznaczeniem stopnia topliwości tych mieszanin o różnym ich składzie procentowym. Przedtem jednak szukał dowodów bezpośrednich niewystępowania dwusiarczanu sodowego w biegu procesu. Dostarczył mu ich przedewszystkiem dyrektor „Rhenania“, p. O. Clar. Twierdzi on, że w normalnej temperaturze komór nigdy nie daje się zauważyć tworzenie się dwusiarczanu, a jeżeli produkt gotowy jest trochę kwaśny i zawiera średnio o 0,3% kwasu więcej, aniżeli winien mieć siarczan obojętny, to pochłania on ten nadmiar kwasu w najchłodniejszej komorze ostatniej, przez którą przechodzą świeże gazy piecowe, zawierające jak wiadomo zawsze pewną ilość SO_2 . W zbyt niskiej temperaturze komory ostatniej nadmiar SO_3 dochodzi do 1,5%; brak natomiast dwusiarczanu w owych masach stopionych, co tak Clar, jak i Keppeler stwierdzili doświadczalnie. Pomijając to wszystko, trudno nawet teoretycznie przypuścić, aby wobec tak łatwego rozkładania się dwusiarczanu sodu już powyżej 310°C . (punkt topienia się dwusiarczanu sodowego), mógł on tworzyć się w temperaturze 550° panującej w komorach reakcyjnych. Bezpośrednie doświadczenie wykazało Keppelerowi, że zarówno dwusiarczan sodu, jak i potasu w 530°C . wydzielają gwałtownie bezwodnik siarkawy i parę wodną, przyczem temperatura powyższa prawie że się nie zmienia dopóki dwusiarczan nie rozłoży się całkowicie na siarczan obojętny i kwas siarczany. Słowem, w temperaturze mniej więcej 530° prężność $\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_3$ w dwusiarczanach jest równą ciśnieniu atmosferycznemu, tak, że w tych warunkach dwusiarczan sodu powstawać w procesie Hargreavesa nie może.

W celu określenia, że siarczan, a nie dwusiarczan sodowy powoduje topnienie się mas reakcyjnych. Keppeler podjął ścisłe badania nad wyświetleniem możliwości topienia się dowolnej mieszaniny soli kuchennej i siarczanu sodu w temperaturach niewiele wyższych od temperatury panującej w komorach reakcyjnych t. j. 550°C .

Z powodu trudności oznaczania punktu topnienia mieszanin ciał stałych, które stałego punktu topnienia nie wykazują, lecz już znacznie poniżej tego punktu miękknąć zaczynają, Keppeler zajął się określeniem punktu krzepnięcia tych mieszanin. Mieszaninę topił on w tyglu platynowym na ciecz zupełnie przezroczystą, zanurzał w niej jedno ze spojeń ogniwa termoelektrycznego Pt/Pt — Rh, umieszczone w rurce glinianej, pozwalał stopowi ostygać powoli i ze wskazań galwanometru odczytywał temperaturę. W ten sposób poddane badaniu czyste sole NaCl i Na_2SO_4 wykazały stałe punkty krzepnięcia, identycznie równe oznaczonym dla tychże punktom topnienia: NaCl 783°C ., Na_2SO_4 851°C . Na tych punktach temperatura pozostawała dopóty, dopóki cała masa płynu nie zakrzepła całkowicie.

W szeregu następnych doświadczeń Keppeler obserwował punkty krzepnięcia mieszanin NaCl albo Na_2SO_4 ze stopniowo wzrastającymi ilościami Na_2SO_4 albo NaCl . W obu szeregach punkty krzepnięcia zaznaczały stały spadek w stosunku do punktu krzepnięcia soli czystych. Równocześnie dała się zauważyć zmiana przebiegu samego procesu krzepnięcia. O ile w solach czystych punkt krzepnięcia był wyraźny i temperatura przez cały ciąg krzepnięcia pozostawała na jednej wysokości, a mieszaniny z małą domieszką soli drugiej nie wykazywały wyraźnych zmian w przebiegu procesu krzepnięcia, o tyle w mieszaninach ze wzrastającą domieszką soli drugiej proces krzepnięcia stawał się charakterystycznie różny od poprzednich. Wprawdzie i tu w pewnej temperaturze, w danej mieszaninie właściwej zaczynają się pojawiać pierwsze kryształki, ale proces krzepnięcia przeciąga się, a temperatura spadać nie przestaje. W obudwu wreszcie szeregach dochodzimy do mieszaniny, która znowu zastyga w pewnej stałej temperaturze, niezmienniejącej się do końca procesu krzepnięcia. Jest



nią w danym przypadku mieszanina równocząsteczkowa: 1 cz. NaCl + 1 cz. $\text{Na}_2\text{SO}_4 \equiv 29,2$ cz. wag. NaCl + 70,8 cz. wag. Na_2SO_4 . Mieszanina ta krzepnie w stałej temperaturze 610°C . Mieszanina taka nosi nazwę eutektycznej, a temperatura, w której topnieje lub krzepnie, punktem eutektycznym.

Wszystkie mieszaniny o składzie różnym od odpowiadającego mieszaninie eutektycznej, uważać możemy za roztwory NaCl albo Na_2SO_4 w stopionej mieszaninie eutektycznej. W pewnej temperaturze roztwór staje się przesycony względem tej soli, która w stosunku do mieszaniny eutektycznej znajduje się w nadmiarze, nadmiar ten wydziela się w postaci skrzepłych kryształów, temperatura obniża się, roztwór staje się znów przesyconym i t. d., aż w pewnej temperaturze pozostaje płynna już tylko sama mieszanina eutektyczna, która teraz krzepnie w niezmienniej temperaturze 610°C . Czyli że każda mieszanina nieeutektyczna zaczyna krzepnąć w pewnej jej właściwej temperaturze, lecz ostatecznie zastyga dopiero w temperaturze, odpowiadającej punktowi eutektycznemu. Odwracając ten proces krzepnięcia t. j. rozpatrując proces topnienia, rozumiemy bez dalszych wyjaśnień, że każda mieszanina zacznie topnieć, właściwie rozmiękczać się w temperaturze równej punktowi eutektycznemu i stopi się ostatecznie w temperaturze właściwej danej mieszaninie.

Keppeler poszedł jeszcze dalej w swych badaniach. Rozumiał on słusznie, że powyższe powody, wyprowadzone dla mieszanin jednorodnych, jakie przez stopienie się otrzymuje, mogą nie mieć wartości dla mieszanin mechanicznych ciał stałych, jakimi są masy reakcyjne procesu Hargreavesa. Aby to sprawdzić, przedsięwziął on nowy szereg doświadczeń. Z mieszanin o różnym składzie formował pastylki, umieszczał je w tyglu platynowym i razem z nim wstawiał w środek pionowo ustawionej szpuli pieca Heräusa. Na pastylce opierała się jednym końcem rurka gliniana, dająca się przesuwac pionowo wewnątrz rurki szklanej; do drugiego końca rurki glinianej przytworzony był łuk z drutu miedzianego, którego koniec zwiisał tuż ponad powierzchnią rtęci. Łuk miedziany z jednej strony, a tygiel platynowy z drugiej połączone były z biegunami ogniwa elektrycznego. W obieg prądu włączone było naczynie z roztworem sody. Temperaturę w piecu albo w tyglu wskazywał pyrometr le Chateliera. Skoro po włączeniu szpuli pieca Heräusa w obieg prądu, temperatura doszła do 610°C . i na tym punkcie była utrzymywana (tylko w paru przypadkach doszła ona do 625°C .). Keppeler zauważył po 15—20 minutach wydobywanie się CO_2 w naczyniu z roztworem sody, prąd więc został zamknięty, wytworzone zetknięcie łuka miedzianego z rtęcią, co dowodziło, że pastylka rozmiękła i rurka gliniana wraz z łukiem opuściła się. W jednym przypadku, kiedy kontakt między łukiem a rtęcią nastawiony był bardzo czule, nastąpiło zetknięcie, pomimo że pastylka nie straciła ostrych kantów i nie miała odcisku rurki glinianej. Mimo to zetknięcie dowodziło rozmiękczenia pastylki, i rzeczywiście po bliższem obejrzeniu okazało się, że miała ona powierzchnię zeszkloną. Stało się zatem dowiedzionem, że mieszaniny o dowolnym składzie zaczynają rozmiękczać w temperaturze punktu eutektycznego, który dla mieszaniny soli kuchennej z siarczanem sodu jest 610°C .

Optimum temperatury w komorach reakcyjnych procesu Hargreavesa wynosi mniej więcej 550°C ., wystarcza więc nieznaczne podniesienie się temperatury, spowodowane bodaj żywszą reakcją, aby przekroczyć temperaturę krytyczną 610°C . i zeszklić albo stopić zupełnie mieszaninę reakcyjną.

Fakty powyższe tak dobrze zgadzają się z rzeczywistością, że szukanie innych przyczyn stapienia się masy reakcyjnej, innych związków to zjawisko wywołujących, prócz mieszaniny soli kuchennej i gotowego powstałego obojętnego siarczanu sodu, staje się wprost zbędnym.

Interpretacja przebiegu procesu Hargreavesa podana przez Keppelera ma zatem tem więcej rzeczowych danych za sobą, że umiała wytłumaczyć dwa zjawiska zaobser-



wowane w technice, a interpretacją dawną wytłumaczyć się niedające: brak wpływu koncentracji tlenu na wydajność siarczanu i łatwe stapianie się mas reakcyjnych w komorach Hargreavesa

Dr. J. Czajkowski.

Przegląd literatury chemicznej.

Hydroliza stężonych roztworów siarczanu żelazowego.

Autor artykułu, zamieszczonego pod powyższym nagłówkiem w № 26 „Comptes rendus” (1905), Recoura, podaje opis ciekawych zjawisk, których widownią są bardzo stężone roztwory siarczanu żelazowego. W jednej z poprzednich prac autor wykazał, że stężony roztwór siarczanu żelazowego, otrzymany zapomocą rozpuszczenia bezwodnego siarczanu w równej ilości wody, rozkłada się zupełnie, jeżeli go pozostawimy w ciągu kilku dni w zetknięciu z acetonem; powstaje przytem kwas siarkowy, rozpuszczający się w acetonie i stały siarczan zasadowy o barwie bladej-żółtej, rozpuszczalny w wodzie i posiadający skład: $6(\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3)\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Aq}$.

Lecz hydroliza powyższego roztworu oraz powstawanie siarczanu zasadowego daje się też zauważyć wprost, bez uciekania się do żadnych środków pomocniczych, jak w powyższym razie aceton. Taki stężony roztwór należy jedynie wlać do szczelnie zamykającej się butelki i pozostawić w temperaturze pokojowej. Po upływie jakichś dziesięciu dni zaczyna zjawiać się na dnie butelki żółtawy osad, który rośnie początkowo bardzo powoli, następnie zaś z szybkością, stale wzrastającą; po upływie mniej więcej miesiąca osad zawieszony jest w całym płynie. Jeżeli teraz postaramy się rozdzielić ową zawiesinę i wyosobnić jej składniki, to okaże się, że ciało stałe nie jest czem innym, jak tylko wspomnianym wyżej siarczanem zasadowym, gdy płyn przedstawia roztwór zwykłego siarczanu żelazowego, zawierającego nadmiar kwasu siarkowego. W roztworze, który był pozostawiony w butelce zamkniętej w ciągu dwu miesięcy, znaleziono, że 43 cz. żelaza na 100 cz. zamieniły się na zasadowy siarczan, gdy 57 cz. na 100 cz. tworzył rozpuszczony siarczan kwaśny.

Tym sposobem zostało stwierdzone, że bardzo stężony roztwór siarczanu żelazowego rozkłada się sam przez się w naczyniu zamkniętym, wskutek czego powstaje stały siarczan zasadowy (choć w części rozpuszczalny) o składzie $6[\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3]\text{Fe}_2\text{O}_3\text{Aq}$ oraz rozpuszczony siarczan kwaśny (albo mieszanina siarczanu obojętnego i kwasu wolnego). Rozkład ten jednak nie następuje natychmiastowo, jest raczej funkcją czasu. Szybkość oraz stopień owego rozkładu w ogromnej mierze zależne są od najrozmaitszych czynników, które poniżej w krótkości wymieniamy.

W p ł y w z a r a z k a. Powiedzieliśmy wyżej, że jeżeli stężony roztwór siarczanu żelazowego pozostawić samemu sobie w naczyniu zamkniętym, wtedy pojawienie się osadu siarczanu zasadowego daje się zauważyć dopiero po upływie dziesięciu dni. Jeżeli jednak natychmiast po zrobieniu roztworu siarczanu dorzucimy doń odrobinę siarczanu zasadowego, jako zarazka, to ten ostatni staje się środkiem, wokół którego zaczyna się już od pierwszego dnia przyrost osadu. Tym więc sposobem dochodzimy do wniosku, że zetknięcie się siarczanu zasadowego z roztworem wywołuje rozkład. Mimo to jednak rozkład powyższy postępuje bardzo powoli, ponieważ w tak gęstym, syropowatym płynie rozmaite warstwy mogą się jedynie z nadzwyczajną trudnością i to bardzo powoli mieszać. Wypływa to choćby z tego, że nawet po utworzeniu się znacznej ilości osadu, kiedy płyn wzbogacony został w kwas siarkowy, wierzchnie warstwy płynu zachowały swój skład początkowy. Jeżeli jednak zamiast zostawić płyn w spokoju, poruszamy go od czasu do czasu bagietką, ażeby otrzymać osad



w zawieszeniu w syropowatym płynie, wtedy nadzwyczaj wzrasta szybkość tworzenia się osadu.

Wpływ stężenia roztworu. W powyższych doświadczeniach do roztworów użyto jednakowych ilości siarczanu bezwodnego i wody, czyli innemi słowy w roztworach tych na jedną cząsteczkę siarczanu żelazowego $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3$ przypadało 22 cz. wody. W roztworach bardziej stężonych rozkład następuje szybciej i tworzenie się osadu jest obfitsze. Jeżeli np. przygotujemy roztwór o składzie $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3 + 15\text{H}_2\text{O}$ i poddamy go hydrolizie w naczyniu zamkniętym, wtedy osadzanie się siarczanu zasadowego następuje już po upływie 24-ch godzin, a po 12-u godzinach kończy się zupełnie, spowodowawszy utworzenie się wilgotnej masy ciągliwej. W tym razie nie można jednak oddzielić płynu od osadu w sposób mechaniczny; dodaje się więc alkoholu bezwodnego, który nie rozpuszcza siarczanu zasadowego. Tą drogą można się przekonać, że tym razem 80% żelaza znajduje się w postaci stałego siarczanu zasadowego a jedynie 20% w stanie płynu o składzie $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (4,72)\text{SO}_3$.

Widzimy więc, że stosunkowa ilość siarczanu zasadowego w tym przypadku jest znacznie większa, a równowaga między zasadowym siarczanem a kwaśnym płynem nastąpiła nierównie szybciej. Autor znalazł, że stosunek wspomniany wyżej był taki sam po upływie 6-iu dni, jak po 4-ch miesiącach. Przeciwnie zaś, w roztworach bardziej rozcieńczonych osadzanie się siarczanu zasadowego jest wolniejsze i mniej obfite i, co najważniejsza, ustaje poniżej pewnego określonego stężenia. Roztwór, posiadający mianowicie skład $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3 + 28\text{H}_2\text{O}$, po upływie najbardziej długiego czasu nie ulega rozkładowi; osad w nim wcale nie powstaje.

Wpływ temperatury. W temperaturze mniej więcej 20° osadzenie się zasadowego siarczanu odbywa się najszybciej. W niższej temperaturze jest ono bardzo powolne. Roztwór, np. $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3 + 15\text{H}_2\text{O}$, który ulega w granicach wyżej podanych rozkładowi po upływie 36 godzin w temperaturze 20° , zaczyna osadzać zasadowy siarczan dopiero w końcu szóstego dnia w temperaturze 0° , a przemiana kończy się dopiero po 10 dniach.

Wnioski. Wymienione powyżej czynniki, wpływające tak znacznie na powstawanie zasadowego siarczanu, zdają się wskazywać, że nie stoimy w danym przypadku wobec zjawiska zwykłej hydrolizy, lecz że zachodzi tu jednocześnie przeobrażenie cząsteczkowe. Zdać sobie sprawę z tego możemy w sposób następujący. Z początku, gdy niema jeszcze wcale osadu z siarczanu zasadowego, obojętny siarczan uległ już hydrolizie; -przekonać się o tem możemy w sposób bardzo prosty. Jeżeli roztwór, w którym nie utworzył się jeszcze osad wstrząsamy w ciągu 1-ej min. z acetonem, to po natychmiastowym oddzieleniu warstwy acetonowej od roztworu (który pozostał nadal przezroczystym) łatwo jest stwierdzić obecność w acetonie znacznej ilości kwasu siarkowego (więcej niż $\frac{2}{3}$ ilości odpowiadającej hydrolizie całkowitej). A więc od samego początku roztwór siarczanu żelazowego zawiera znaczne ilości wolnego kwasu siarkowego, a z konieczności i siarczanu zasadowego w równoważnej ilości. Jeżeli jednak ten ostatni osadza się dopiero po upływie pewnego czasu, to tylko wskutek tego, że potrzebuje on tego czasu do powolnego przeobrażenia cząsteczkowego, które go czyni mniej rozpuszczalnym. Tego przeobrażenia cząsteczkowego łatwo jest dowiedzieć w sposób następujący. Płyn przed osadzeniem zasadowego siarczanu, będący jak mówiliśmy wyżej, mieszaniną wolnego kwasu siarkowego i rozpuszczonego siarczanu zasadowego, rozp uszcza się w absolutnym alkoholu, użytym nawet w nadmiarze; tymczasem po upływie miesiąca, gdy płyn osadził już część zasadowego siarczanu, alkohol rozpuszcza jedynie pozostałą część płynną, a nie osadzony siarczan zasadowy. Ten ostatni, który na początku był rozpuszczalny w alkoholu, stał się w nim teraz nierozpuszczalnym.



Zjawiska wyżej opisane pozwalają wytłumaczyć, zdaniem autora, to co zachodzi podczas stężania roztworów siarczanu żelazowego, gdy chodzi o otrzymywanie wodnych siarczanów żelaza.

(A. Recoura. C. r. № 26, 1905).

Em.

Otrzymywanie podwójnych połączeń metali zapomocą aluminotermii.

Matignon i Fonzes-Diacon otrzymali podwójne połączenia glinu, zapalając mieszaninę proszku glinowego i jakiegoś metaloidu, np. siarki lub fosforu. A. Colani wyraził wtedy zagadnienie w taki sposób, czyby nie można otrzymywać wogóle podwójnych połączeń metali, redukując zapomocą glinu tlenki metali w obecności odpowiedniego metaloidu? Liczne próby wykazały, że syntezy takie dają się urzeczywistnić, i że sposób postępowania jest mniej więcej taki: do tygla, powleczonego polewą magnezylową wysypuje się mieszaninę starannie wysuszonego tlenku i glinu w ilościach teoretycznych wreszcie metaloidu, który jednak musi być wziętym w nadmiarze, jeżeli jest lotny. Zapalamy mieszaninę zapomocą gruszki magnezylowej. Reakcja bywa często gwałtowna i jeżeli przebiega należycie, wtedy stop dzieli się sam przez się na dwie warstwy; jedną tworzy glin, a drugą produkt szukany.

Metaloid może być zastąpiony przez połączenie tlenowe, które będzie się redukowało zapomocą glinu jednocześnie z tlenkiem metalu. Ten sposób bardzo się nadaje w razach połączeń arsenowych lub antymonowych, szczególnie zaś wtedy, kiedy ciepło reakcji, wytwarzające się w redukcji tlenku metalowego zapomocą glinu nie wystarcza do stopienia masy, jak to ma miejsce w stosowaniu krzemu i boru. Następnie można też dorzucić do ciał użytych do reakcji odpowiednie ilości takiej mieszaniny, jak $3\text{CuO} + 2\text{Al}$ albo $3\text{SnO}_2 + 4\text{Al}$; redukcji tlenku miedziowego lub cynowego zapomocą glinu towarzyszy tak znaczne wytwarzanie się ciepła, że łatwo można otrzymać efekty tą drogą cieplne, równe tym, jakie daje piec elektryczny. Poza tem miedź i cyna rozpuszczają bardzo wiele podwójnych połączeń metali, co znacznie ułatwia ich krystalizację; wyosobnia się je następnie przez traktowanie kwasami.

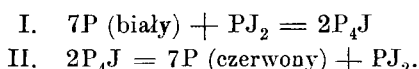
(A. Colani. C. r. 3 czerwca 1905).

Em.

O podjodku fosforu i o roli jego w przemianie allotropicznej fosforu.

Wśród produktów redukcji jodków fosforu wielu uczonych znalazło czerwone ciało w postaci drobnego proszku, które uznano powszechnie za fosfor czerwony. Tymczasem okazało się, że produkt ten zawiera jod, i że w przeważnej części składa z podjodku fosforu P_4J . Związek ten można otrzymać przez wystawienie na działanie światła słonecznego roztworu, zawierającego fosfor żółty i jod, rozpuszczone w siarczku węgla. Jodu należy wziąć znacznie mniej w porównaniu z fosforem. Po krótkim czasie powstaje czerwony proszek o składzie P_4J , nierozpuszczalny w siarczku węgla. Ciało to rozkłada się przed stopieniem się, dając PJ_2 i parę fosforu. Działanie wody jest powolne i organiczne. Słaby kwas azotowy uwalnia z nowego jodku jod, mocny zaś powoduje zapalenie się. Roztwory alkaliczne rozpuszczają P_4J łatwo, wywołując wydzielanie się fosforu wodoru. Na zimno słabe alkalia i węglany alkaliczne zamieniają P_4J na czarny proszek, który po potraktowaniu go kwasem solnym daje $\text{P}_4(\text{OH})$. W roztworach, zawierających jod, P_4J przechodzi w PJ_2 i PJ_3 . Zapomocą tej reakcji można podjodek fosforu odróżniać od fosforu czerwonego. Zachowanie się nowego jodku fosforu tłumaczy w zupełności bieg procesu zamiany fosforu żółtego na czerwony. Początkowo tworzy się dwujodek fosforu PJ_2 , który w temperaturach wyższych, bliskich do 160° , ulega redukcji pod wpływem masy fosforu żółtego, tworząc P_4J . W temperaturach zaś wyższych ten ostatni rozpada się na P wolny czerwony i na dwujodek fosforu, który znów ulega redukcji i t. d. Reakcje więc przebiegają według schematu:





W powyższy sposób można więc tłumaczyć działanie katalityczne jodu na fosfor.
(C. r. T. CXLI, № 4). Fr. Zn.

Wiadomości bieżące.

Nowy sposób wykrycia azotu w związkach organicznych Castellano opiera na znanej obserwacji Winklera, że wskutek ogrzewania węglanu potasu lub sodu z proszkiem magnezowym powstaje mieszanina tlenku magnezu i węgla, i wydziela się potas lub sól. Jeżeli reakcję tę przeprowadzimy w obecności substancji organicznej, zawierającej azot, wtedy otrzymujemy odpowiedni cyaukę, który nie trudno wykryć. Metoda to niezawodna.

Szwajcarskie banki emisyjne podniosły 19 go sierpnia stopę dyskontową z 3,5% na 4%. Jest to pierwsza tego rodzajuwyżka w Zachodniej Europie, gdzie już od bardzo dawna norma dyskontowa pozostawała bez zmiany. Jako prognostyk wyżki stopy dyskontowej w innych państwach europejskich faktu tego uważać nie można, ponieważ banki szwajcarskie nie mają decydującego wpływu. W Londynie jeszcze teraz stopa dyskontowa wynosi 2%.

Laboratorium Dalsingh w Indyach wschodnich zdaje sprawozdanie z podjętych badań nad przemysłem indyga. Bloxham i Finlow wypracowali tanią metodę otrzymywania czystej indygotyny, wskutek czego jest zamiar wyzyskania w technice tej metody. Również zbadano czerwony barwnik indyga; jak wiadomo, indygo, zawierające obok niebieskiego i czerwony barwnik, ma większą znacznie wartość. Leake starał się drogą selekcji uszlachetnić roślinę indyga; rezultat okazał się świetny, gdyż na niektórych polach doświadczał-

nych w Dalsingh Serai wydajność od r. 1903 się zdwoiła.

Pod firmą „Tow. akc. zakładów potasowych Neu-Bleicherode“, z siedzibą w Essen, powstało nowe towarzystwo eksploatacji soli potasowych z kapitałem zakładowym 5 mil. marek.

Grzegorz W. A. Kahlbaum, 23 sierpnia r. b. zmarł na aneuryzm serca w swem laboratorium profesor uniwersytetu bazylejskiego, G. W. A. Kahlbaum, przeżywszy l. 52. Urodzony w Berlinie, studiował w Berlinie, Heidelbergu, Strassburgu i Bazylei, i przez 3 lata kierował chemiczną fabryką Kahlbauma; w 1887 r. wrócił do zajęć czysto naukowych i został w r. 1893 nadzwyczajnym a w 1899 zwyczajnym profesorem chemii fizycznej w uniwersytecie bazylejskim. Z prac Kahlbauma, prócz nielicznych z dziedziny chemii organicznej, zasługują na wyróżnienie: „Punkt wrzenia i ciśnienie w swych stosunkach wzajemnych“, „Studia nad pomiarem siły prężności pary“, „O normalnej i anormalnej temperaturze pary“, studia nad różnicą punktu wrzenia i punktu zagotowania się, studia nad destylacją metalów i t. p. Również wielkie zasługi położył Kahlbaum w dziedzinie historii nauk przyrodniczych a specjalnie historii chemii. Jego wyczerpujące prace o Berzeliusie, Schönbeinie, Wöhlerze, Liebigu, Mohrze, Eisenlohrze, oraz znakomite studia nad teorią atomistyczną Daltona i reformą Lavoisiera pozostaną zawsze cennymi monografiami

TREŚĆ: O 2,3-dwuoksyantracenie (dok.), p. K. Łagodzińskiego. — O procesie jęlczenia tłuszczów, według odczytu d-ra J. Klimonta, p. Fr. Zn. — Farbowanie tkanin mieszaných na kolor czarny, p. igb. — Działanie alkaliów na siarkę, p. igb. — Studia nad procesem sulfatowym Hargreavesa (dok.), p. J. Czajkowskiego — Przegląd literatury chemicznej — Wiadomości bieżące.

Wydawca **J. Leski**

Redaktor **Br. Znatowicz**

