

CHEMIK POLSKI

CZASOPISMO

POŚWIĘCONE WSZYSTKIM GAŁĘZIOM CHEMII
TEORETYCZNEJ I STOSOWANEJ

Nr 48.

26 (13) listopada 1902 r.

Rok II

O budowie złożonych soli amoniakalnych kobaltu i platyny.*)

Przez dr. Jana Zawidzkiego.

Zapatorywania na naturę i budowę złożonych soli amoniakalnych ulegały wraz z rozwojem teoretycznych poglądów chemii licznym zmianom i przeobrażeniom.

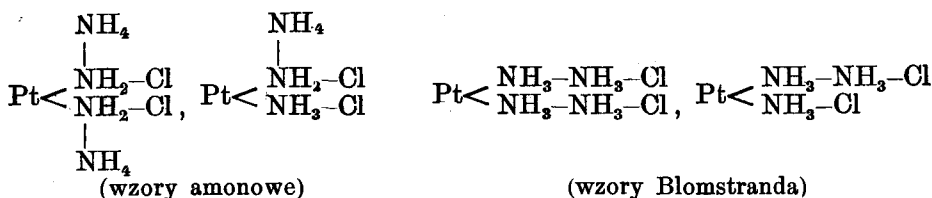
Graham (1840) pierwszy próbował rozpatrywać związki soli nieorganicznych z amoniakiem jako połączenia amonowe, w których część wodoru zastąpiono metalem. Równocześnie Berzelius (1841) wygłosił pogląd, według którego złożone sole amoniakalne miały przedstawiać t. zw. połączenia sprzężone (gepaarte Verbindungen) amidów metali z solami amonowemi. Początkowo ogólnem uznaniem cieszyły się wyłącznie zapatorywania Grahama, jako bardziej odpowiadające duchowi czasu, w szczególności wszechstronnie naówczas rozwijanej teorii typów. Nad rozwinięciem oraz przystosowaniem myśli Grahama do danych faktycznych pracowali Gerhardt (1850), Wurtz, Reiset, Hofmann, Weltzien, wreszcie Schiff. Poglądom Berzeliusa hołdował na razie jeden tylko Claus. W roku wszakże 1869 Blomstrand przystosował pojęcie rodników sprzężonych do nowych poglądów na budowę chemiczną, rozszerzył je hipotezą o łańcuchowem wiązaniu atomów azotu i na tych podstawach rozwinął nową teorię struktury złożonych soli amoniakalnych, która niebawem wyrugowała teorię amonową.

W gruncie rzeczy obadwa poglądy na budowę soli amoniakalnych wychodzą z tegoż samego zasadniczego założenia o pięciowartościowości atomów azotu. Różnią się jednak sposobem grupowania tych atomów, widocznym z następujących wzorów:

*) Patrz uprzedni artykuł „O klasyfikacji złożonych soli amoniakalnych“ Chem. Polski 2, 841.



Z zbiorów Biblioteki Głównej Politechniki Łódzkiej



Wskutek wprowadzenia dłuższych i krótszych łańcuchów azotowych wzory Blomstranda pozwoliły zaznaczyć różnice w zachowaniu się poszczególnych rodników kwasowych a zarazem pozwoliły wyrazić w sposób obrazowy znane naówczas przypadki izomeryi soli platynowych, czego nie były w stanie uczynić wzory amonowe. Stąd to pierwszorzędnny znawca platyniaków, Cleve ¹⁾, pierwszy wypowiedział się (w r. 1871) za wzorami Blomstranda i zastosował je w swej teorii budowy oraz klasyfikacji tych związków, przedstawionej schematycznie na załączonej tablicy ²⁾:

I. Związki platyny dwuwartościowej.

- | | | |
|----------------------|---|---|
| 1. Platodwuaminy | $\text{Pt}^{\text{II}} < \begin{array}{c} \text{a}-\text{a}-\text{x} \\ \text{a}-\text{a}-\text{x} \end{array}$ | dają jony $[\text{Pt a}_4]^{++}, 2\text{x}^-$ |
| 2. Platomonodwuaminy | $\text{Pt}^{\text{II}} < \begin{array}{c} \text{a}-\text{a}-\text{x} \\ \text{a}-\text{x} \end{array}$ | " $[\text{Pt a}_3\text{x}]^+, \text{x}^-$ |
| 3. Platosemidwuaminy | $\text{Pt}^{\text{II}} < \begin{array}{c} \text{a}-\text{a}-\text{x} \\ \text{x} \end{array}$ | " $[\text{Pt a}_2\text{x}_2]^0$ |
| 4. Platoaminy | $\text{Pt}^{\text{II}} < \begin{array}{c} \text{a}-\text{x} \\ \text{a}-\text{x} \end{array}$ | " $[\text{Pt a}_2\text{x}_2]^0$ |

II. Związki platyny czterowartościowej.

- | | | |
|------------------------|---|---|
| 5. Platynodwuaminy | $\begin{array}{c} \text{x} \\ \text{x} \end{array} > \text{Pt}^{\text{IV}} < \begin{array}{c} \text{a}-\text{a}-\text{x} \\ \text{a}-\text{a}-\text{x} \end{array}$ | " $[\text{Pt a}_4\text{x}_2]^{++}, 2\text{x}^-$ |
| 6. Platynomonodwuaminy | $\begin{array}{c} \text{x} \\ \text{x} \end{array} > \text{Pt}^{\text{IV}} < \begin{array}{c} \text{a}-\text{a}-\text{x} \\ \text{a}-\text{x} \end{array}$ | " $[\text{Pt a}_3\text{x}_3]^+, \text{x}^-$ |
| 7. Platynosemidwuaminy | $\begin{array}{c} \text{x} \\ \text{x} \end{array} > \text{Pt}^{\text{IV}} < \begin{array}{c} \text{a}-\text{a}-\text{x} \\ \text{x} \end{array}$ | " $[\text{Pt a}_2\text{x}_4]^0$ |
| 8. Platynoaminy | $\begin{array}{c} \text{x} \\ \text{x} \end{array} > \text{Pt}^{\text{IV}} > \begin{array}{c} \text{a}-\text{x} \\ \text{a}-\text{x} \end{array}$ | " $[\text{Pt a}_2\text{x}_4]^0$ |

III. Związki wieloplatynowe.

- | | | |
|-------------------------|---|-----|
| 9. Dwuplatosemidwuaminy | $\text{Pt}_2^{\text{II}} < \begin{array}{c} \text{a}-\text{a}-\text{x} \\ \text{a}-\text{a}-\text{x} \end{array}$ | " ? |
| 10. Dwuplatynodwuaminy | $\begin{array}{c} \text{x} \\ \text{x} \end{array} > \text{Pt}_2^{\text{VI}} < \begin{array}{c} \text{a}-\text{a}-\text{x} \\ \text{a}-\text{a}-\text{x} \\ \text{a}-\text{a}-\text{x} \\ \text{a}-\text{a}-\text{x} \end{array}$ | " ? |

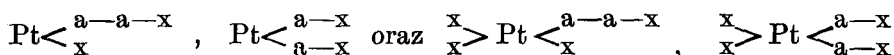
¹⁾ Cleve P. T. Sur les bases ammoniacales du platine. Bull. d. l. Soc. Chim. [2] 15, 161 (1871). ²⁾ W załączonych wzorach oznacza: a—cząsteczkę amoniaku, x—jednowartościowy rodnik kwasowy.



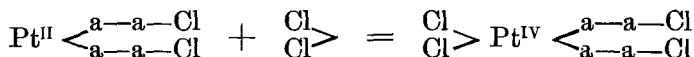
11. Dwuplatynosemidwuaminy $\begin{smallmatrix} x \\ x \end{smallmatrix} > \text{Pt}_2^{\text{IV}} < \begin{smallmatrix} a-a-x \\ a-a-x \end{smallmatrix}$ dają jony ?

12. Dwuplatynoaminy $\begin{smallmatrix} x \\ x \end{smallmatrix} > \text{Pt}_2^{\text{VI}} < \begin{smallmatrix} a-x \\ a-x \\ a-x \\ a-x \end{smallmatrix}$?

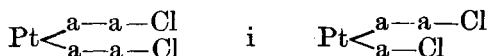
Z tablicy tej widać, że izomeryę związków o składzie $\text{Pt}_2\text{a}_2\text{X}_2$ oraz $\text{Pt}_2\text{a}_2\text{X}_4$ Cleve tłumaczy w sposób jasny i poglądowy zapomocą wzorów:



a niemniej prosto i niewymuszenie przedstawia powstawanie platynozwiązków z łańcuchów, skutkiem utleniania tych ostatnich wolnym chlorem lub bromem:



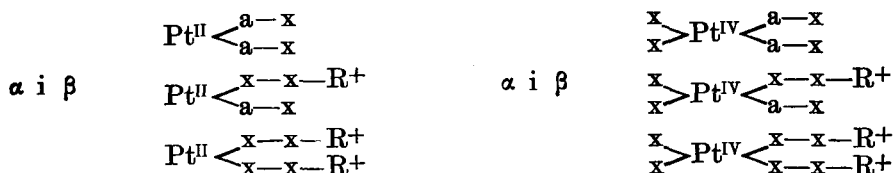
Wreszcie wzory Clevego zdają niemniej dokładnie sprawę z zachowania się poszczególnych rodników kwasowych. Porównyując je bowiem z załączonymi obok wzorami, wyrażającymi sposób dysocjacji pomienionych związków na jony, widzimy, że te tylko rodniki kwasowe mogą występować w roli jonów, które się łączą z platyną za pośrednictwem dwu cząsteczek amoniaku. Tak np. ze związków:



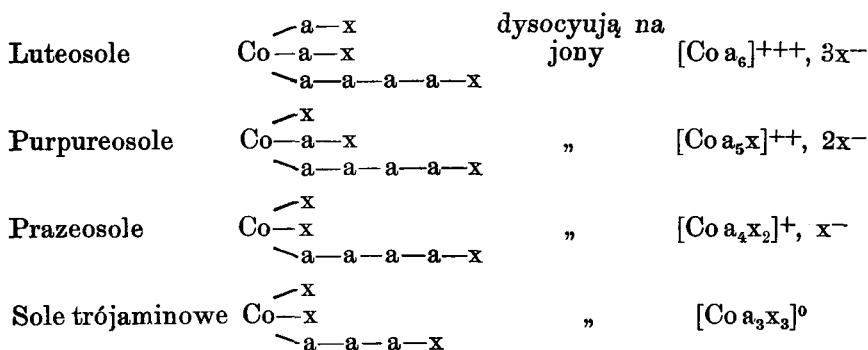
pierwszy odszczepia obadwa atomy chloru jako jony, w drugim natomiast tylko jeden atom chloru funkcjonuje w roli jonu.

Przyjmując ten sposób odróżniania charakteru poszczególnych rodników kwasowych, musimy jednak zrezygnować z tłumaczenia izomerii połączeń ($\text{Pt}_2\text{a}_2\text{X}_2$) i ($\text{Pt}_2\text{a}_2\text{X}_4$) zapomocą powyżej podanych wzorów, wzamian wszakże zyskujemy możność obrazowego przedstawienia przejścia od zasad platynowych do odpowiednich kwasów platynowych, jeśli tylko zważymy, że zastąpienie drugiej cząsteczki amoniaku rodnikiem kwasowym w łańcuchach $-a-x$ jest uwarunkowane jednoczesnym przyłączeniem jednowartościowego rodnika zasadowego R ($R = K, Na, Li, NH_4$ i t. d.). Mając to na względzie, że łańcuchy $-a-x$ mogą przejść tylko w odpowiednie im łańcuchy $-x-x-R$, otrzymamy następujący ciągły szereg soli dwu i czterowartościowej platyny:





Po Cleve najszerszy użytek ze wzorów Blomstranda uczynił Joergensen ¹⁾, zastosowując je w celu wyjaśnienia budowy rozlicznych soli amoniakalnych metalów trójwartościowych. Wzory Joergensena różnią się jednak od stosowanych przez Clevego w tym względzie, że przyjmuje on w tych ciałach istnienie łańcucha azotowego złożonego aż z czterech cząsteczek amoniaku. Tak np. budowę poszczególnych kategorii soli kobaltowych Joergensen wyraża w sposób następujący:



Jak widać z powyższego zestawienia, wzory Joergensena tłumaczą zmianę charakteru chemicznego rodników kwasowych, wywołaną wystąpieniem cząsteczek amoniaku, tylko podczas przejścia od luteosoli do soli purpureo i praeo. Natomiast już podczas przejścia od soli praeo do trójaminowych odmawiają one usług, nie mówiąc już o tem, że nie są zdolne wytłumaczyć przejścia od złożonych zasad kobaltowych do odpowiednich kwasów. Na tę ich słabą stronę bije przedewszystkiem Werner w swej nieco jednostronnej krytyce poglądów Joergensena.

Odrzucając niezbyt szczęśliwy, zdaniem mojem, pomysł łańcuchów złożonych z czterech cząsteczek amoniaku i formułując budowę soli amoniakalnych metalów trójwartościowych w tenże sam sposób, jakśmy to uprzednio uczynili dla soli platyny, możemy bardzo dobrze wyrazić zarówno stosunki jonowe tych soli, jak i stopniowe przejście od złożonych rodników kwasowych do zasadowych. Tak np. mając na względzie, że tylko rodniki kwasowe łączące się z metalem za pośrednictwem dwu cząsteczek amoniaku ($-\text{a-a-x}-$) podlegają dysocjacji

¹⁾ Joergensen S. M. Zur Konstitution der Kobalt, Chrom und Rhodiumbasen; Journ. f. prakt. Chemie [2] 41, 429; 42, 206; 45, 274.



elektrolitycznej oraz że zastąpienie w nich drugiej cząsteczki amoniaku rodnikiem kwasowym prowadzi do łańcuchów $-x-x-R^+$, otrzymamy dla kobaltu następujący szereg soli:

Luteosole	$Co^{III} \begin{cases} a-a-x^- \\ a-a-x^- \\ a-a-x^- \end{cases}$	dysocjują na jony	$[Co a_6]^{+++}, 3x^-$
Purpureosole	$Co^{III} \begin{cases} a-x \\ a-a-x^- \\ a-a-x^- \end{cases}$	"	$[Co a_5 x]^{++}, 2x^-$
Praeosole	$Co^{III} \begin{cases} a-x \\ a-x \\ a-a-x^- \end{cases}$	"	$[Co a_4 x_2]^+, x^-$
Sole trójaminowe α i β	$Co^{III} \begin{cases} a-x \\ a-x \\ a-x \end{cases}$	"	$[Co a_3 x_3]^0$
Sole dwuaminowe	$Co^{III} \begin{cases} x-x-R^+ \\ a-x \\ a-x \end{cases}$	"	$[Co a_2 x_4]^-, R^+$
Sole jednoaminowe	$Co^{III} \begin{cases} x-x-R^+ \\ x-x-R^+ \\ a-x \end{cases}$	"	$[Co a x_5]^{--}, 2R^+$
Sole kobaltowe	$Co^{III} \begin{cases} x-x-R^+ \\ x-x-R^+ \\ x-x-R^+ \end{cases}$	"	$[Co x_6]^{---}, 3R^+$

*

*

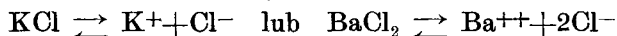
*

Takim był stan poglądów na budowę złożonych soli amoniakalnych, gdy w roku 1893 Werner ¹⁾ zabrał głos w tej sprawie. Wyodrębnivszy, jakśmy uprzednio widzieli ²⁾, dwa zasadnicze typy tych związków $(Ma_6)x_n$ oraz $(Ma_4)x_n$, zapytuje on z kolei, w jaki sposób mogły powstać tego rodzaju układy atomowe. Panujące poglądy na wartościowość pierwiastków nie dają wystarczającej odpowiedzi na to pytanie, albowiem pozwalają one co najwyżej nakreślić wzory budowy tych związków, obrazujące tylko pewne strony ich zachowania się, lecz nie uwzględniające ani ich genezy, ani ich wzajemnych stosunków. Chcąc przeto doprowadzić teorię budowy metaliaków do tego stopnia rozwoju i doskonałości, jaki przedstawia teoria struktury związków organicznych, chcąc w odpowiednich wzorach wyrazić tak genezę, jak rodzaj i ilość izomeronów w tych związkach, uwydatniając zarazem odrębność charakteru poszczególnych rodników składowych,—Werner wprowadza cały szereg nowych założeń natury czysto hipotezycznej. Przedewszystkiem więc zakłada on, że atomy metaliów bez względu na ich wartościowość wykazują ogólną własność przyłączania

¹⁾ A. Werner. Beiträge zur Konstitution anorganischer Verbindungen; Zeitschr. f. organ. Chem. 3, 267 oraz następne tomy. ²⁾ Patrz poprzedni artykuł.



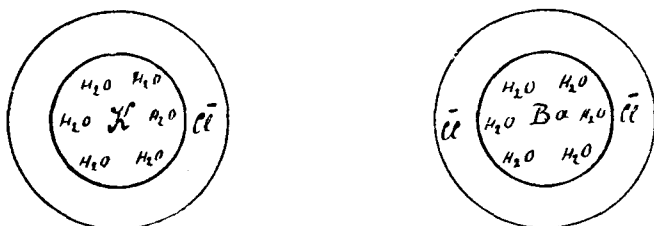
w sposób bezpośredni 6 lub 4 nasyconych grup atomowych w rodzaju amoniaku, wody, alkoholów, pirydyny i t. p. Zdolność tę nazywa on rzędnością lub liczbą rzędności (Coordinationszahl) metali. Dalej powołując się na fakty doświadczalne, dowodzące zmiany charakteru rodników kwasowych wywołanej stopniowem występowaniem cząsteczek amoniaku ze związków typu $(Ma_6)_x$ i $(Ma_4)_x$, przyjmuje on, że wogóle te tylko rodniki kwasowe ulegają dysocjacji elektrycznej, które się łączą z metalem za pośrednictwem obojętnych grup atomowych (a). Jeśli przeto sole proste w rodzaju chlorku potasu lub chlorku baru dysocjują się w roztworach wodnych według równań



to zdaniem Wernera dzieje się to tylko wskutek tego, że podczas aktu rozpuszczania bezpośredni związek pomiędzy atomami potasu a chloru $K-Cl$, albo też baru a chloru $Cl-Ba-Cl$ zostaje częściowo zluźniony przez wciśnięcie się pomiędzy pomienione pierwiastki pewnej ilości cząsteczek wody. A zatem w roztworach wodnych występuje nie chlorek potasu, ani chlorek baru, lecz hydraty tych związków

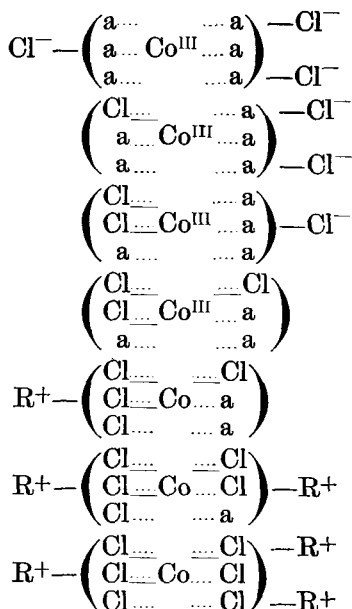
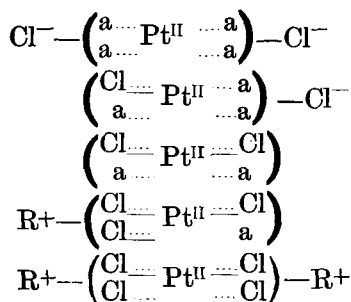


w których cząsteczki wody stanowią powłokę bezpośrednio okalającą atomy metalu. Chlor mieści się poza tą powłoką, niejako w drugiej sferze oddziaływania potasu i baru, jak to obrazowo przedstawiają następujące wzory:

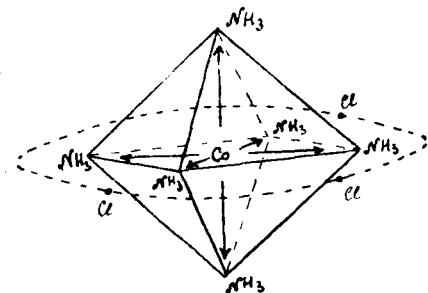


Ten sposób zapatrywania się na wpływ rozpuszczalnika w zjawiskach jonizacji ma za sobą pewne dane, albowiem ogólnie wiadomo, że tylko takie rozpuszczalniki wykazują wybitną zdolność jonizowania rozpuszczonych w nich związków, które jednocześnie wchodzą z owymi związkami w luźne połączenia chemiczne. Tak się zachowuje woda, tworząca hydraty soli, zasad i kwasów, podobnie alkohole szeregu tłuszczowego dające t. zw. alkoholaty, dalej amoniak przyłączający się z łatwością do wielu soli nieorganicznych, wreszcie dwutlenek siarki, kwas pruski, pirydyna i t. d.

Stosując powyższe założenia do rozpatrywanych uprzednio soli amoniakalnych platyny i kobaltu i umówiwszy się oznaczać linijkami kropkowanymi jednostki rzędności, zaś linijkami ciągłymi jednostki powinowactwa, otrzymamy następujący szereg wzorów, charakteryzujących elektrochemiczne zachowanie się tych związków:



W porównaniu z poprzednimi wzorami Clevego i Joergensena przedstawiają się one bardziej skomplikowanymi, nie wyrażając więcej aniżeli tamte. W szczególności nie zdają sprawy z możliwości istnienia izomerów w szeregu pomienionych związków. Ażeby je uczynić do tego przydatnymi Werner ucieka się do nowej hipotezy o rzekomym przestrzennym rozkładzie jednostek rzędności. W tym celu wyobraża on sobie atom metalu umieszczonym pośrodku prawidłowego ośmiościanu (oktaedru) a jego jednostki rzędności rozłożonymi w kierunku osi tego oktaedru. Tak np. układ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$ będzie się przedstawiał w sposób następujący:



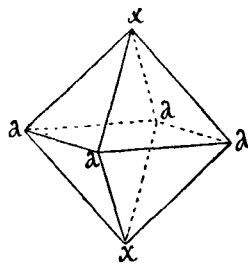
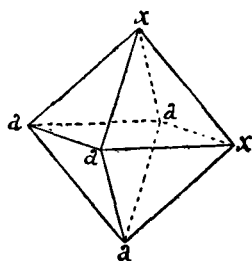
Około tego układu ($\text{Co } a_0$), uważanego jako sztywny mają krążyć w pewnej płaszczyźnie rodniki kwasowe, występujące w roli jonów. Izomerya soli typu $(\text{M } a_6)x_n$ sprowadza się z jednej strony do wzajemnego położenia grup a i x , umieszczonych w narożach ośmiościanu, z drugiej zaś strony do

względnej położenia płaszczyzny, w której krążą rodniki, odszczepiane jako jony.

Zgodnie z temi założeniami sole typu $(\text{M } a_6)x_3$ oraz $(\text{M } a_5x)x_2$ nie powinny dawać izomerów pierwszego rodzaju, albowiem wszystkie naroża prawidłowego ośmiościanu można uważać za równoważne pod względem geometrycznym. Natomiast dla soli typu $(\text{M } a_4x_2)x$ powinniśmy otrzymać dwa izomery, stosownie do tego, czy rodniki kwa-

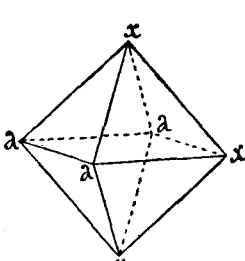
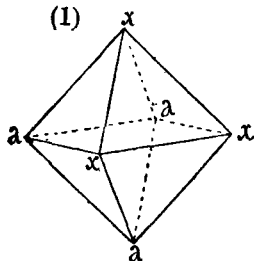


sowe x obsadzą dwa sąsiadujące lub dwa przeciwległe naroża ośmiościanu, mianowicie:

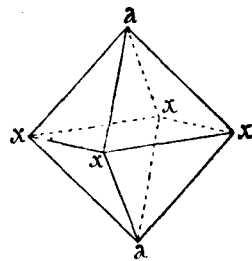
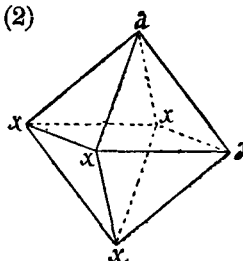


Podobnież i dla soli typu (Ma_3x_3) powinny istnieć dwa szeregi izomerów odpowiadających konfiguracyom (1). Wreszcie i sole typu $(Max_4)R$ tworzą z tychże samych względów dwa izomerony (2).

(1)



(2)



W rzeczy samej piękne badania Joergensena wykazały istnienie dwu izomerycznych szeregów soli czteroaminowych kobaltu odpowiadających ogólnemu wzorowi $(Coa_4x_2)x$. Są to tak zwane sole praeo i wioleo, pierwsze przeważnie koloru zielonego, drugie fioletowego. Werner zalicza do związków praeo i wioleo następujące sole:

	praeo		wioleo
właściwe praeosole	$[Co(NH_3)_4Cl]Cl$	(wioleo) węglano-purpureosole	$[Co(NH_3)_4CO_3]Cl$
pr. chloro-purpureosole	$[Co(NH_3)_4H_2O]Cl_2$	wiol. chloro-purpureosole	$[Co(NH_3)_4H_2O]Cl_2$
pr. czteroaminowe rozeosole	$[Co(NH_3)_4(H_2O)_2]Cl_3$	wiol. czteroaminowe purpureosole	$[Co(NH_3)_4(H_2O)_2]Cl_3$
kroceosole	$[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]Cl$	flawosole	$[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]Cl$

Również i dla soli typu (Ma_3x_3) znamy coprawda jeden tylko, lecz zato wszechstronnie zbadany przypadek izomeryi, który przedstawia azotyny trójamino-kobaltu $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$, otrzymane jeden przez Gibbsa, drugi przez Erdmanna.

Wreszcie za przykład izomeryi soli zawierających grupę (Ma_2x_4) mogą służyć otrzymane przez Clevego dwa szeregi izomerycznych połączeń platyny, mianowicie tak zwane platynoaminy oraz platynosemi-dwuaminy $[Pt(NH_3)_2X_4]$.

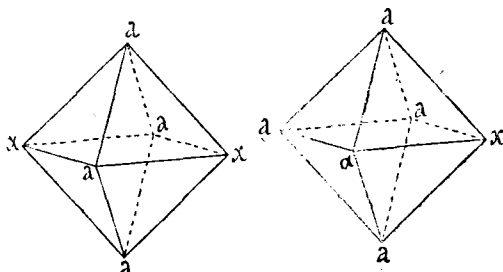
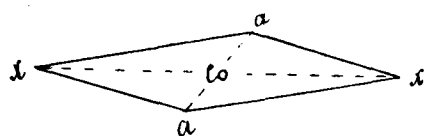


Widzimy stąd, że przewidywania Wernera co do ilości oraz rodzaju izomeronów, warunkowanych względem położeniem rodniczków zajmujących naroża ośmiościanu, sprawdzają się w zupełności. Nie poprzestając jednak na tym dowodzie słuszności swych spekulacji, zapragnął on jeszcze oznaczyć konfigurację poszczególnych izomeronów.

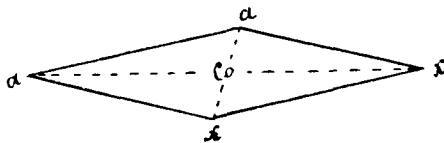
W celu rozstrzygnięcia pytania, który z możliwych układów przestrzennych odpowiada budowie prazeosoli, a który budowie wioleosoli, Werner rozumuje w sposób następujący. Izomeryę związków zawierających wspólny układ atomowy (Ma_4X_2) obrazują modele

Jeśli przeprowadzimy przez środki tych ośmiościanów oraz przez obadwa rodniiki X płaszczyznę, to otrzymamy konfigurację

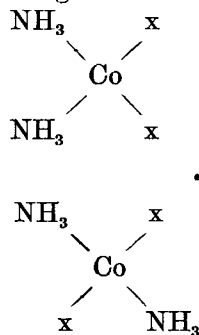
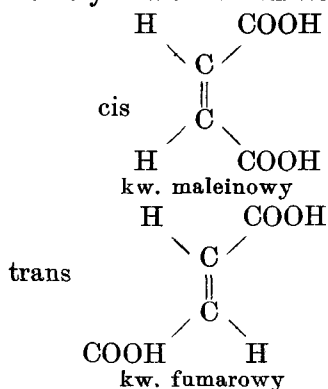
trans



cis



charakteryzującą izomeryę t. zw. postaci cis i trans, dość często napotykaną pośród nienasyconych związków organicznych, jak np. w przypadku izomeryi kwasów fumarowego i maleinowego:



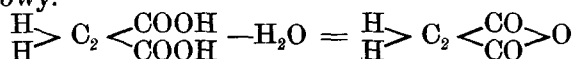
Okoliczność ta pozwala skorzystać z doświadczenia zdobytego podczas badania postaci cis i trans związków organicznych w celu wyznaczenia konfiguracji przypadającej solom prazeo, albo też wioleo.

Jak wiadomo, postaci cis związków organicznych są naogół nietrwałe i z łatwością przechodzą w formy trans, a przytem, jak każde postaci mniej trwałe, są bardziej rozpuszczalne od tych ostatnich. Otóż w tenże sam sposób zachowują się sole szeregu wioleo; są one

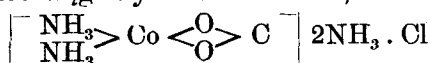


bardziej rozpuszczalne od przeosoli i z łatwością zamieniają się na te ostatnie, podczas gdy odwrotna zamiana daje się uskutečnić tylko pośrednio.

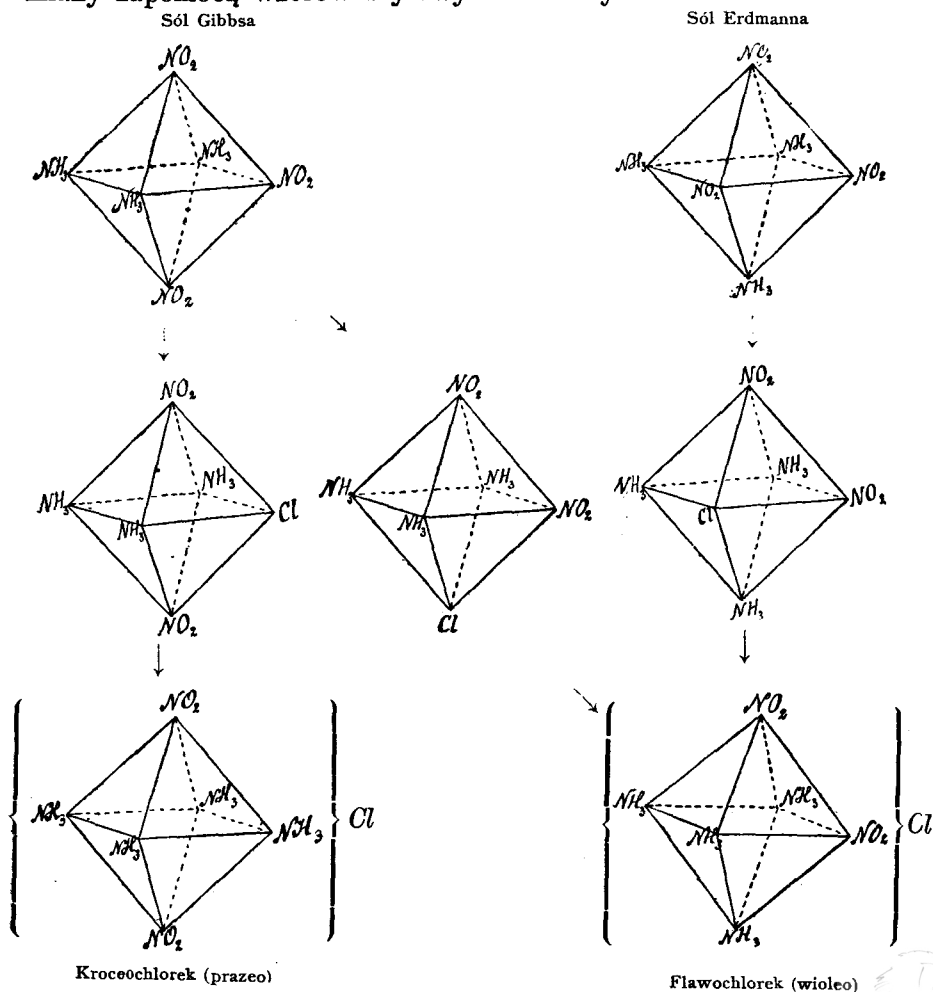
Dalej wiadomo, że tylko postaci cis organicznych kwasów dwuzasadowych mogą wytwarzać bezwodniki kwasowe, jak to np. czyni kwas maleinowy:



Coś podobnego spotykamy i dla soli wioleo, albowiem dotychczas udało się otrzymać tylko wioleo-węgłany czteroaminowe, nie zaś przeo-węgłany



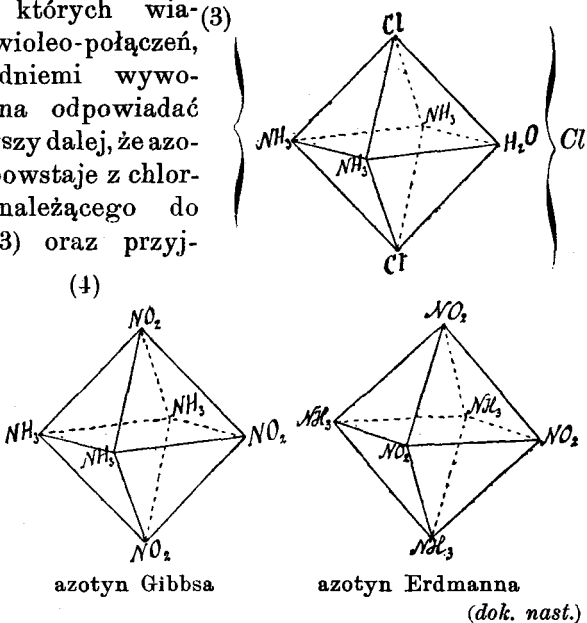
Wreszcie decydujące znaczenie w sprawie budowy wioleosoli mają przemiany izomerycznych azotynów trójaminowych $[\text{Co a}_3(\text{NO}_2)_3]$. Działaniem kwasu solnego na te związki można w nich zastąpić jedną grupę NO_2 —chlorem, skutkiem czego otrzymuje się pochodne wzoru $[\text{Co a}_3(\text{NO}_2)_2\text{Cl}]$. Przy tem z soli Gibbsa i Erdmanna otrzymuje się różne chloroazotyny, które wszakże pod działaniem amoniaku przechodzą w jedną i tę samą flawosól $[\text{Co a}_4(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$. Wyobrażając te przemiany zapomocą wzorów bryłowych widzimy:



że z obu pomienionych azotynów trójaminowych może powstać tylko cis-postać soli czteroaminowej, stąd wynika, że flawosolom odpowiada konfiguracja cis. Że zaś flawosole otrzymuje się bezpośrednio z soli węglanopurpurowych, o których wia-

(3) domo, że należą do woleo-połączeń, więc zgodnie z uprzednimi wywodami woleosolom powinna odpowiadać konfiguracja cis. Zważywszy dalej, że azotyn trójaminowy Gibbsa powstaje z chloru dichrokobaltowego należącego do szeregu praeo połączeń (3) oraz przyjmując, co jest dość prawdopodobnem, że grupy

NO_2 wstępują na miejsce atomów chloru oraz cząsteczki wody, otrzymamy stąd dla obu izomerycznych soli trójaminowych następującą konfigurację (4):



Kwas krzemowy, krzemiany alkaliów i ziem alkalicznych.

Chemia krzemu nie może się poszczycić systematycznymi studjami. Samo stanowisko krzemu w systemie peryodycznym nie jest dostatecznie wyjaśnione. Umieszczono go w szeregu pierwiastków, na których czele stoi węgiel, tymczasem w stosunku do węgla krzem wykazuje rażące przeciwieństwa. Związki węgla z wodorem odznaczają się trwałością i wielką różnorodnością, niezwykłą zdolnością do polimeryzacji, gdy tymczasem krzemowodory znane są tylko do Si_2H_6 i to jako związki nietrwałe; natomiast węgiel daje kwas lotny i niepolimeryzujący się, podczas gdy kwasy krzemu odznaczają się wielką trwałością i niezwykłą różnorodnością. Krzem pod wielu względami w swoich związkach wykazuje większe analogie z borem i azotem, a także z glinem i fosforem.

Przegląd dotychczasowej literatury o krzemie dowodzi braku systematycznego opracowania. F. Jordis podaje swe studjum nad kwasem krzemowym i krzemianami alkaliów oraz ziem alkalicznych, jako pierwszy przyczynek do opracowania systematycznego chemii krzemu. Kwas krzemowy i dziś jeszcze, pomimo stuletnich badań, przedstawia wiele zagadek.

Kwas krzemowy występuje w trzech postaciach: 1) stała modyfikacja: kwarc, trydym i opal; 2) galaretowata ze zmienną zawartością wody oraz 3) t. zwana koloidalna, płynna. Każdej przytem z tych postaci właściwa jest forma polimeryczna czyli pyropostać o wzorze ogólnym:



$R_3 \equiv \text{Si} - (\text{O} \cdot \text{Si} \cdot R_2)_n - \text{O} - \text{Si} \equiv R_3$, gdzie R jest rodnikiem jedno-wartościowym np. — OH; ciężar cząsteczkowy tych kwasów ma dochodzić do 49 000, co w odniesieniu do bezwodnika krzemowego dałoby 320 cząsteczek SiO_2 , jako najwyższą granicę; zapewne płynny kwas koloidalny, a także i galaretowata krzemionka zawierają najkrótszy łańcuch SiO_2 .

Badanie E. Jordisa dotyczyło przedewszystkiem owej formy koloidalnej kwasu krzemowego. Aby ją przygotować, Jordis rozpuszczał strąconą i dobrze przemytą krzemionkę w wodzianie sodu w stosunku $\text{SiO}_2 : 2 \text{NaOH}$ i dodawał następnie odpowiednią ilość kwasu solnego; powinien powstać roztwór koloidalny kwasu krzemowego; tymczasem szereg doświadczeń okazał, że podobna postać dla SiO_2 nie istnieje wcale.

Graham, pierwszy odkrywca krzemionki koloidalnej, sądził, że po 6 — 8 tygodniowej dializie krzemianu sodu, zmieszanego z HCl, otrzymał wreszcie podobny roztwór, który można było przez odparowanie doprowadzić do zawartości 16% SiO_2 ; roztwór ten ścinał się na powietrzu lub przez zetknięcie się z CO_2 . Inni jednakże badacze nie mogli dojść do tak wysokiego stężenia, a dla wielu ścinanie się roztworu miał powodować nie CO_2 lecz amoniak. Jordis coprawda po 6 tygodniach dializy roztworu krzemianu sodu z kwasem solnym doszedł do dość czystego roztworu kwasu krzemowego; roztwór ten nie ścina się nawet w t. 100°; przez stężenie jednak do zawartości ponad 1½% SiO_2 przechodzi w stan galarety. Te niejednakowe wyniki badań tylu uczonych oraz fakt znany, że ścinaniu się roztworu SiO_2 można zapobiedz przez dodanie jednej kropli alkaliów lub kwasu solnego wskazują, że czystego kwasu krzemowego koloidalnego nie ma wcale i że roztwory owe koloidalne zawierają raczej związki kwasu krzemowego z alkaliami lub kwasem solnym. Im czystszy jest więc roztwór, im się go dłużej dializuje, tem trudniej daje się stężyć i tem jest bardziej nietrwały; również zrozumiałem się staje, że ścina się on w obecności CO_2 lub NH_3 . Wyjaśniają się również różnice w badaniach dawniejszych uczonych, powodowane różną długością dializy.

Z dalszych prac Jordisa okazało się, że czysty kwas krzemowy nadzwyczaj trudno rozpuszcza się w wodzie; zaledwie 1 cząsteczka gramowa w 100 litrach wody; kwas krzemowy utrzymać można w stanie płynnym t. j. zwiększyć jego rozpuszczalność przez dodanie, jak wyżej zaznaczono, roztworu NaOH lub HCl; świadczy to o amfoterycznym charakterze kwasu tego. Że NaOH tworzyć może sole z SiO_2 o zawartości: $2 \text{Na}_2\text{O} \cdot 73 \text{SiO}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$, znanem było już oddawna i działanie to wodzianu sodowego może być zrozumiałe; natomiast istnienie w wodnym roztworze soli krzemowych kwasu solnego Jordis starał się udowodnić w ten sposób, że kwas krzemowy strącony z krzemianu sodu stężonym HCl, po starannem wymyciu stęż. HCl i alkoholem oraz po wyprażeniu do 150°, zawierał 1 — 2% chloru; dopiero po kilkukrotnem wyparowaniu z wodą tracił te resztki chloru, bowiem chlorki krzemu rozkładają się w wodzie. Do potwierdzenia tych wywodów przyczyniły się pomiary przewodnictwa elektrycznego, a mianowicie zmniejszenie się przewodnictwa HCl po dodaniu krzemionki.

W dalszym ciągu swej pracy Jordis przechodzi do krzemianów; z nich najmniej zbadane są krzemiany Li, Cs i Rb; krzemiany K różnią się pod wieloma względami od krzemianów sodu. Z tych ostatnich znane są kryształy



Na_2SiO_3 z 1, 4, 5, 6, 7, 8, 9 i 10 cząst. H_2O . Soli podwójnych potasu i sodu nie otrzymano.

Na_2SiO_3 w stężonych roztworach podlega już dość silnej hydrolizie, w rozcieńczonych zaś połowa zawartego w krzemianie sodu odszczepia się w postaci NaOH , jak wskazuje równanie: $2\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{aq} \rightleftharpoons (2\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5) \cdot \text{aq}$. Potwierdza to niemożność otrzymania kryształów izomorficznych z Na_2CO_3 . Hydroliza Na_2SiO_3 nie jest jednakże, jak to również przypuszczają, całkowita, t. j. wyrażająca się równaniem: $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{aq} \rightleftharpoons (2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{SiO}_3) \cdot \text{aq}$, gdyż w dializie roztworu wodnego Na_2SiO_3 nie cały kwas krzemowy przechodzi przez błony, z czego zresztą i ten jeszcze wyprowadzić można wniosek, że w roztworze tym kwas krzemowy w połączeniu z NaOH występuje jako krystaloid.

Istnienia krzemianów amonowych, dotychczas zaprzeczanego, Jordis stara się dowieść przez zmianę w przewodnictwie amoniaku po dodaniu doń kwasu krzemowego.

Krzemiany ziem alkalicznych dotychczas w stanie czystym nie były otrzymane, bowiem przez strącanie krzemianu alkalicznego zapomocą CaCl_2 osad zawierał 4 — 10% Na_2O . Jordis inaczej je otrzymywał, mianowicie przez traktowanie czystego kwasu krzemowego wodzianami ziem alkalicznych w możliwie stężonym roztworze; na tej drodze osiągał czyste krzemiany w postaci drobnokrystalicznej. Otrzymywanie krzemianu wapnia przedstawia pewne trudności, gdyż związek ten z wodą rozkłada się i staje się wtedy bezkształtnym. Najlepiej nadają się do badań krzemiany baru; podczas gdy kwas krzemowy galaretowaty daje z wodzianem baru metakrzemian: $\text{BaSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, kwas stały natomiast utworzony z galaretowatego i zawierający 16% wody daje tetrakrzemian: $(\text{BaO})_3 (\text{SiO}_2)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Wszystkie te krzemiany w obecności wody dają właściwe sobie produkty rozkładu; a ługowanie ich wodą wykazuje, że do roztworu przechodzą krzemiany o charakterze bardziej zasadowym, pozostają zaś w osadzie krzemiany kwaśne; po odpowiednio długiem ługowaniu można nawet dojść do czystego kwasu krzemowego.

Te ostatnie obserwacje wskazują, że podawana w literaturze wiadomość, jakoby tylko krzemiany alkaliów były rozpuszczalne, nie zgadza się z prawdą, a dalej, że w badaniach nad krzemianami należy uwzględniać nie tylko substancję nierozpuszczoną, lecz i wody jakie do przemycania krzemianu służyły.

(E. Jordis. Ztsch. J. Elektr. 1902, str. 678).

J. H.

Nowy wskaźnik acydymetryczny ¹⁾.

Podczas suchej destylacji kwasu winnego, w obecności kwaśnego siarczynu potasu, tworzą się, jak wiadomo, obok kwasu pyrowinnego, produkty

¹⁾ Sur un nouvel indicateur acidimetrique. Note de M. L. J. Simon. Comp. rend. de l'Acad. de Sciences. 1902, str. 437.



uboczne. Z tych ostatnich L. J. Simon wydzielił nowe ciało, $C_7H_8O_3$, kwas izomeryczny z kwasem pyrotrójtartowym, któremu nadał nazwę kwasu izopyrotrójtartowego.

Sól żelazowa tego kwasu, $(C_7H_7O_3)_3Fe \cdot 2H_2O$ rozpuszcza się nadzwyczaj łatwo w wodzie i posiada w stężonym roztworze zabarwienie brunatno-czerwone (prawie czarne), w rozcieńczonym—pomarańczowo-żółte.

Kwasy wywołują zmianę zabarwienia na fioletowe w roztworze stężonym lub różowo-fioletowe w rozcieńczonym. Odpowiada to zmianie barwy roztworu heliantyny z żółtej na różową. Alkalia powodują niejako odbarwienie pomarańczowo-żółtego roztworu lub, ściślej mówiąc zmieniają jego barwę na słomkowo-żółtą. Punkt ten odpowiada występowaniu różowego zabarwienia roztworu fenoloftaleiny podczas mianowania alkaliami.

Wskutek tej dwustronnej wrażliwości, izopyrotrójtartan żelaza może skutecznie zastępować heliantynę i fenoloftaleinę. Szczególniej dogodnym jest jednak stosowanie izopyrotrójtartanu w przypadkach mianowania kwasu borowego w obecności mocnych kwasów mineralnych. Zamiast stosować, jak dotąd, na-przód heliantynę a potem fenoloftaleinę, posługujemy się tylko izopyrotrójtartanem żelazowym; w tym razie mianujemy najpierw $\frac{1}{10}$ n. NaOH mocne kwasy mineralne do zabarwienia pomarańczowo-żółtego, później dodajemy gliceryny i mianujemy w dalszym ciągu ługiem sodowym kwas borowy do zabarwienia słomkowo-żółtego. Również dobrze nadaje się on do mianowania wolnego kwasu węglowego oraz węglanów alkalicznych; wolny CO_2 i $NaHCO_3$ nie działają na niego. Nowy ten wskaźnik może wreszcie oddać ważne usługi do wskazywania reakcji obojętnej.

Dr. J. Czajkowski.

Przyczynek do teorii pochodzenia nafty.

W obecności zredukowanego niklu lub innego zbliżonego do niklu metalu, z mieszaniny acetyleny i wodoru powstają w odpowiednich warunkach ciecze o własnościach i składzie naturalnych rop naftowych.

Przepuszczając acetylen i wodór w temp. około 200° przez warstwę zredukowanego niklu, otrzymujemy etan i ciekłe węglowodory metanowe; płyn ma barwę jasno-żółtą, wspaniale floryzuje; zaczyna wrzeć w temp. 45° , posiada zapach nafty i ciężar wł. 0,791, a mieszanina HNO_3 z H_2SO_4 wcale nie działa; własności fizyczne i skład zbliżają go więc bardzo do nafty amerykańskiej. Zredukowany kobalt lub żelazo działają analogicznie z niklem, tylko płyn jest silniej zabarwiony i zawiera większą ilość węglowodorów nienasyconych.

Sam acetylen bez wodoru reaguje bardzo gwałtownie ze świeżo zredukowanym niklem, który przytem rozżarza się, co powoduje rozkład większej części acetyleny na węgiel i wodór; część mniejsza kondensuje się na mieszaninę węglowodorów ciekłych, w której skład wchodzi między innymi benzol i styrol; jest to płyn zielony o przykrym zapachu, zaczyna wrzeć w temp. $60-70^\circ$; kwas siarczany sam lub z HNO_3 działa silnie na niego; przepuszczając zaś parę tego płynu wraz z wodorem powtórnie przez warstwę niklu w temp. 200° otrzymujemy jako



produkt reakcji, płyn bezbarwny o zapachu nie nieprzyjemnym, składający się z ciekłych węglowodorów metanowych i naftenowych (cykloheksanów); te ostatnie powstały wskutek hydrogenizacji węglowodorów szeregu benzolowego; skład ten płynu zbliża go bardzo do nafty kaukaskiej, również punkty wrzenia i ciężary właściwe poszczególnych frakcji, leżące w granicach 0,750 i 0,900 są zgodne z odpowiednimi danymi dla nafty kaukaskiej.

W zmienionych warunkach reakcji tworzą się płyny pośrednie o składzie innych rop naturalnych. Jeżeli np. w drugim z powyżej opisanych doświadczeń hydrogenizacja następna odbywa się powyżej 300°, węglowodory naftenowe częściowo ulegają dysocjacji; dla tego w produktach reakcji będą się znajdowały obok nich węglowodory cykliczne nienasycone, jak to ma miejsce w ropie galicyjskiej.

Na syntezach powyższych P. Sabatier i J. B. Senderens opierają następę jącą teorię tworzenia się nafty. W głębokich warstwach ziemi znajdują się wolne potasowce i wapniowce, a także ich węgliki. Dostając się tam woda wydziela w zetknięciu z metalami—wodor, z węglnikami—acetylen. Mieszanina obu gazów w zmienionych stosunkach napotyka w stanie rozdrobnionym bardzo rozpowszechnione w naturze metale—nikiel, kobalt, żelazo; zachodzą wtedy opisane powyżej reakcje, których wynikiem jest tworzenie się różnych rop naftowych.

Powyższe objaśnienie jest tylko potwierdzeniem i dalszem rozwinięciem teorii, ogłoszonej pierwotnie przez Berthelota i powtórzonej przez Mendelejewa; nie wyklucza ono również innych nieorganicznych i organicznych teorii pochodzenia nafty; gdy jednak żadna z dotychczasowych teorii nie wyjaśnia należycie różnorodności rop naturalnych, powyżej wyłożona czyni to w sposób zadowalający.

(P. Sabatier i J. B. Senderens.—Compt. rend. CXXXIV, str. 1185.)

S. J.

O przyczynach niszczenia tyglów platynowych w analizach fosforanów.

W laboratorium firmy W. Haereus w Hanau wykonano szereg doświadczeń, celem bliższego zbadania warunków, sprzyjających ruinacji tygielków platynowych, jaka dość często zdarza się w trakcie żarzenia osadów fosforanu magnezo-amonowego. Zniszczenie tygla następuje, jak wiadomo, wskutek częściowej redukcji pyrofosforanu magnezu, wskutek której wydzielony fosfor łączy się z platyną, tworząc z nią stop. Na dnie lub ścianach tygla występuje wtedy rysa, uszkodzone ścianki pokrywają się krystalicznym metalem, lub wykazują miejsca stopione. Doświadczenia, dokonane przez firmę zdążyły przedewszystkiem do oznaczenia wysokości temperatury, w której zachodzi redukcja pyrofosforanu przez węgiel lub gazy redukujące. Wykonano je w rurze porcelanowej, ogrzewanej w piecu elektrycznym, umieszczając w niej mieszaninę pyrofosforanu z węglem, lub przepuszczając przez rurę, zawierającą tylko pyrofosforan, prąd wodoru, ciśnienie wewnętrzne mierzono manometrem, a temperaturę z pomocą termo-stosu. W obu razach następowała redukcja



w 950° C. Obok tego poddano doświadczeniom platynę czystą i jej stopy z irydem lub rodem, umieszczając kolejno blaszki metalu, razem z pyrofosforanem w rurze i przepuszczając przez nią wśród ogrzewania prąd wodoru. W tych razach następowała redukcja, a w następstwie łączenie się fosforu z platyną, w temperaturach od 900 — 980° C. Oddzielne próby, dotyczące działania fosforu na platynę lub jej stopy z rodem i irydem i wykonane w nieobecności pyrofosforanu, wykazały, że fosfor stapia się z platyną już w 600° C.

Z dalszych prób okazało się, że do zniszczenia platyny może się przyczynić i amoniak, wydzielający się podczas żarzenia z fosforanu amono-magnezowego. Żarząc wilgotny osad na silnej dmuchawce gazowej, przekonano się, że tygiel znacznie ucierpiał, zwłaszcza w miejscach najsilniej ogrzewanych. Zniszczenie było widocznym już po kilku żarzeniach.

W przypuszczeniu, że dość częstą przyczyną ruinacyi platyny w praktyce laboratoryjnej może być obecność wolnego fosforanu amonu, wykonano również doświadczenia, mające dowieść szkodliwości powyższej soli. W tym celu tygiel, zawierający fosforan amonu, był ogrzewany na płomieniu zwykłego palnika Bunsenowskiego. Okazało się, że już po krótkim czasie platyna uległa najzupełniejszemu zniszczeniu; pokrywka była zupełnie stopiona. Wyniki doświadczeń firmy „Haereus“ pozwalają wyprowadzić następujące wnioski:

- 1) Węgiel redukuje $Mg_2P_2O_7$ w 950°.
- 2) Gazy redukujące, zwłaszcza wodór, sprowadzają redukcję już poniżej 900°.
- 3) Do silnych czynników redukujących należy zaliczyć amoniak, który ulatniając się w trakcie żarzenia fosforanu amono-magnezowego, rozkłada się wewnątrz tygla na wodór i azot.
- 4) Działanie amoniaku zaznacza się silniej, skoro osad zawiera wolny fosforan amonu.
- 5) Skład platyny (obecność metali, jak rod lub iryd) nie wywiera wpływu na większą lub mniejszą wytrzymałość tygli.

Za jedną z główniejszych przyczyn częstego niszczenia tygli w praktyce laboratoryjnej Haereus uważa nieumiejętność w obchodzeniu się z dmuchawką. Sposób strącania osadów i przygotowania ich do następnego żarzenia również poważne ma znaczenie.

(W. C. Haereus. Zeitschr. f. Angew. Ch. 1902. 917—921.)

St. G.

Dział patentowy.

Opracowany przez J. Bieleckiego i K. Jabłczyńskiego.

Przyrząd do wytwarzania kwasu siarczanego na drodze kontaktowej.

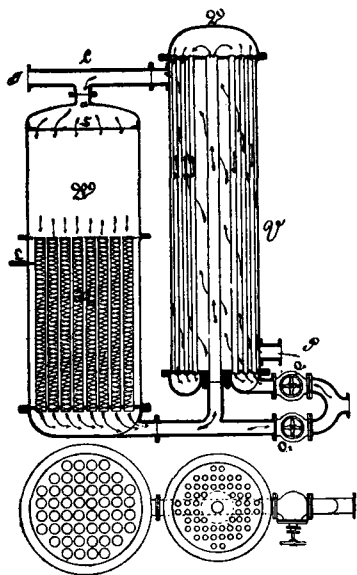
Zaprojektowany w patencie przyrząd ze zwykłymi w takich razach używa-

nymi substancjami kontaktowymi głównie to ma na celu, aby temperaturę gazów reagujących utrzymać zawsze na jednym poziomie w granicach mia-



nowicie najlepszego reagowania SO_2 z tlenem. W tym więc celu oczyszczona mieszanina gazów wchodzi przez rurę P (rys. 1) do przyrządu V , w któ-

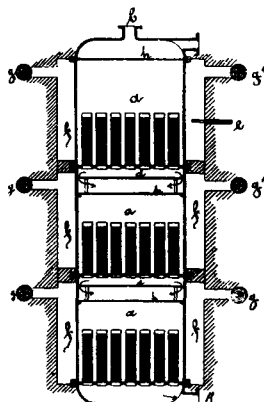
rys. 1.



rys. 2.

rym ogrzana zostaje do pewnej oznaczonej wysokości. Stąd przez rurę O i otwór a do cylindra W ; siatka S ułatwia mieszanie się gazów, które wreszcie przechodzą przez rurki kontaktowe R , stąd rozgrzane na skutek reakcji: $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$ gazy płyną częściowo do przyrządu V , częściowo zaś przez kran O_2 , poza którym łączą się z oddzieloną resztą. Zależnie od temperatury w V można ją zwiększać lub zmniejszać, bardziej otwierając lub zamykając kran O_2 . Termometr L służy do obserwowania temperatury, a otwór P do wpuszczania powietrza rozgrzanego przed pusczeniem w ruch całego przyrządu. Rurki kontaktowe R mogą mieć albo przekrój cylindryczny jak widać na rys. 2, albo eliptyczny.

Rys. 3 i jego przekrój, rys. 4, wprowadzają do przyrządu W pewne zmiany; rurki kontaktowe tworzą trzy kondygnacje a , oddzielone od siebie krążkiem d , aby gazy przechodziły tylko bokami i siatką h ; ma to na celu lepsze mieszanie się gazów i lepsze utrzymanie temperatury na jednym poziomie, co pociąga za sobą większą wy-



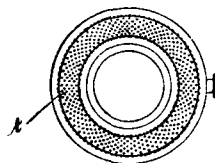
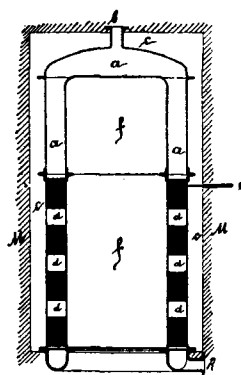
rys. 3.

rys. 4.

dajność. Gazy wchodzi przez b , a wychodzą przez R do V . Przestrzenie f, f, f służą do ochładzania gazów i mas kontaktowych przez powietrze, wpuszczane kranami g .

(Pat. ros. 6691, 15/V-901—31/V-001. Tentelejewskie fabr. chem. w Petersburgu.)

Patent niniejszy jest tylko pewną odmianą patentu poprzedzającego, od którego różni się modyfikacją przyrządu W z masą kontaktową. Gazy przez b i a , gdzie się chłodzią działaniem przestrzeni f i f , przedostają się do krążków kontaktowych A , oddzielo-



nych od siebie dla lepszego regulowania temperatury gazów i mieszania się tychże, przestrzeniami pustymi d ; poczem przez R gazy wychodzą do ogrzewacza V .

(Pat. ros. 6692, 15/V-901—31/V-902. Tentelejewski fabryk. chem. w Petersburgu.)

Barwniki jednoazowe na wełnę.

Kwasy sulfonowe p-chloro-o-amidofenolu, poddane dwuazowaniu i połączone z niektórymi kwasami 1. 8 amidonaftolosulfonowemi (np. kwasem H lub SS) w alkalicznym roztworze dają bardzo cenne barwniki, które w kąpieli kwaśnej w obecności soli miedziowych (np. CuSO_4) farbują wełnę na kolor niebieski, bardzo żywy i równy, a nadto trwały na światło.

Kwasy sulfonowe p-chloro-o-amidofenolu otrzymuje się bądź przez działanie na p-chloro-o-amidofenol 4 cz. stężonego kwasu siarczanego w temperaturze kąpieli wodnej i wylanie otrzymanego produktu na lód, bądź też przez ogrzewanie p-chloro-o-nitrofenolu z roztworem wodnym kwaśnego siarczynu sodowego pod chłodnicą zwrotną, albo z obojętnym siarczynom sodu pod ciśnieniem; w warunkach tych grupa nitrowa redukuje się na amidową i jednocześnie grupa sulfonowa wstępuje w cząsteczkę amidofenolu. Po dodaniu kwasu solnego i stężeniu roztworu wykrystalizowuje kwas sulfonowy.

(Pat. ros. 6868, 21/VI-01—23/VII-02. Tow. akc. fabrykacyi aniliny w Moskwie.)

Oczyszczanie indyga

Indygo otrzymywane syntetycznie zawiera zazwyczaj dużo produktów ubocznych koloru brązno-czerwonego lub czerwonego, z których tylko niektóre dają się usunąć zapomocą

kwasów rozcieńczonych lub zwykłych rozpuszczalników organicznych (alkohol, aceton i t. p.). Pozostałą część zanieczyszczeń, wywierających wpływ ujemny w zastosowaniu indyga w farbiernictwie, według patentu niniejszego, można wyciągnąć zapomocą pirydyny i jej homologonów, wogóle zasad pirydynowych, otrzymywanych ze smoły węgla brunatnego, kamiennego i z oleju kostnego.

Przykład: Do kotła z mieszadłem, umieszczonego w kąpieli wodnej, wprowadzamy 400—500 kg zasad pirydynowych, a następnie stopniowo 100 cz. mielonego indyga surowego. Ogrzewszy kąpiel wodną do wrzenia, poddajemy indygo działaniu pirydyny w ciągu kilku godzin. Ciecz otrzymaną filtrujemy przez prasę filtrową, przemycamy indygo świeżą pirydyną dopóki nie przestanie się zabarwiać na blade niebiesko, a wreszcie uwalniamy indygo od pirydyny, przemycując je wodą i rozcieńczonemi kwasami i suszymy.

(Pat. ros. 6967, 27/IX-01—29/VII-02. Fabryki farb dawniej Meister Lucius i Brüning w Höchst n/M.)

Otrzymywanie para-amidofenolu przez utlenianie aniliny.

Anilina łatwo przechodzi w p-amidofenol, jeżeli ją utleniać będziemy dwuchromianami alkalicznymi lub ziem alkalicznych w obecności stężonego kwasu siarczanego. W tym celu najlepiej do pasty z siarczanu aniliny (2 części) i stężonego kwasu siarczanego 66° Bé (3 cz.) dodawać, mieszając, drobno sproszkowanego dwuchromianu, dopóki masa nie zabarwi się silnie na niebiesko i nie stanie się ciekłą. Reakcja powoduje rozgrzanie się masy, a po ochłodzeniu p-amidofenol wykrystalizowuje pod postacią siarczanu.

(Pat. ros. 694, 27/II-901—23/VII-902. R. Vidal w Argenteuille we Francji.)

Kronika chemiczna.

Zmodyfikowanie metody Rosego w celu oddzielenia kobaltu od niklu.

Stara metoda Rosego, polegająca na strąceniu kobaltu z kwaśnych roztworów soli kobaltu i niklu zapomocą węglanów (wapnia, baru lub strontu)



w obecności chloru lub bromu została dziś prawie zupełnie zarzucona, ponieważ zachodząca tu reakcja $2\text{CoCl}_2 + 3\text{CaCO}_3 + \text{Cl}_2 = \text{Co}_2\text{O}_3 + 3\text{CaCl}_2 + 3\text{CO}_2$ kończy się po kilkunastu godzinach. Wzamiem stosowano ogólnie metodę Liebiga, polegającą na oddzieleniu tych dwu metali zapomocą cyanku potasu.

Najnowsze badania Taylora wykazały, że cały błąd metody Rosego polegał na tem, że zalecał on stosować roztwory kwaśne; wskutek dodania węglanu wydobywający się bezwodnik węglowy opóźnia reakcję nadzwyczajnie. Z tego powodu Taylor radzi następującą metodę.

Przez obojętny roztwór soli niklu i kobaltu przepuszcza się prąd chloru poczem do roztworu dodaje się węglanu wapnia; po 3—5 minutach otrzymuje się czarny osad tlenku kobaltowego, który daje się łatwo odsączyć od roztworu, w którym pozostaje nikiel.

Nieznaczna ilość bezwodnika węglowego, powstającego wskutek samej reakcji, nie ma prawie żadnego znaczenia.

(R. L. Taylor.—Chem. News. Nr 2219.

J. G.

Ciężar atomowy jodu.

W systemie peryodycznym pierwiastków jod stoi przed tellurem, choć posiada mniejszy ciężar atomowy od tego ostatniego, bowiem dla jodu wynosi on 126,85, dla telluru 127; tymczasem według zasady systemu peryodycznego powinno być wręcz przeciwnie. Sprzeczność tę niejednokrotnie usiłowano usunąć przez ściśle oznaczenie wagi atomowej obu pierwiastków, lecz zawsze bez skutku. Obecnie Ladenburg przekonawszy się, że metoda użyta przez Stasa do otrzymywania czystego jodu, a mianowicie z jodku azotu przez działanie chlorem jest niepewna, bowiem tak otrzymany jod zawierać może pewne choć nieznaczne ilości chloru, podjął pracę na nowo.

Sposób postępowania Ladenburga polegał na zamianie chemicznie czystego jodku srebra na chlorek i z różnicy na wadze oraz z danych ciężarów atomowych srebra i chloru wyliczył ciężar atomowy jodu; chemicznie czysty AgJ Ladenburg otrzymał przez strącenie jodkiem potasu z roztworu azotanu srebra i wymywanie amoniakiem.

Otrzymane rezultaty dały liczbę 126,96, przyczem błąd doświadczalny w tej metodzie wynosić mógł co najwyżej $\pm 0,0003$. Liczba ta nie o wiele różni się od wykazanej przez Stasa: 126,85 i również nie rozwiązuje sprzeczności w układzie peryodycznym. Ladenburg jednakże uważa liczbę przez siebie otrzymaną za wiarogodniejszą od Stasowskiej i przemawia za jej przyjęciem.

(A. Ladenburg.—Ber. d. d. chem. Ges. 35, 2275.)

K. J.

Oznaczanie miedzi zapomocą folii glinowej.

Miedź rozpuszcza się jako siarczan i odparowuje roztwór, dopóki wszystek kwas azotowy nie zostanie odpędzony i nie ukaże się gęsty dym biały, poczem dodaje się wody w ilości 50 cm^3 na każde 100 cm^3 kwasu siarczanego. Do roztworu wrzuca się kilka kawałków blaszki glinowej, każdy o 40 mm^2 powierzchni; (w każdym kawałku zagina się jeden róg dla łatwiejszego wyjęcia



go z płynu) i gotuje się go; w przeciągu 5 minut cała miedź strąca się na blaszce jako osad metaliczny. Osad ten zmywa się do tygla Goocha, przemycza nieznaczną ilością alkoholu i waży jako miedź metaliczną.

(George E. Perkins.—Chem. News, 2230.)

J. G.

Zjazd angielskiego towarzystwa naukowego „British Association for the Advancement of Science.”

Tegoroczny zjazd towarzystwa „British Association for the Advancement of Science“ odbył się w Belfast, w obecności 1500 członków. Obradom przewodniczył profesor Jakób Dewar, rozpoczynając dn. 10 września seryę wykładów odczytem „O historii wytwarzania niskich temperatur i o zerze absolutnem“. Mówiąc o skraplaniu gazów, Dewar wspomniał o zasługach Wróblewskiego, który skraplając w r. 1883 tlen, stwierdził doświadczalnie wnioski teoretyczne, wynikające z równania van der Waalsa. Przedstawiwszy słuchaczom usiłowania, skierowane ku skropleniu helu, Dewar zatrzymał się nad zjawiskiem zorzy północnej i zakończył interesujący swój wykład wiązką faktów, zaczerpniętych z doświadczeń, jakie dotychczas poczyniono nad zachowaniem się organizmów żyjących wobec niskich temperatur. Z badań tych wynika, że wpływ zimna bynajmniej nie jest tak dalece szkodliwy na życiowość komórek organicznych. Ciekawe próby w tym kierunku poczynił profesor Mac Kendrick, mroząc przez godzinę w temperaturze -182° C. próbki mleka i mięsa w rurach zamkniętych; rury zostały następnie trzymane przez 5 dni w normalnej temperaturze ciała i po otwarciu ich okazało się, że zawartość uległa zupełnemu zepsuciu. Niemniej ciekawe doświadczenia wykonano w Jenajskim instytucie medycyny doświadczalnej nad pewnemi gatunkami bakterij typowych. Poddane wpływowi temperatury powietrza ciekłego przez 20 godzin, bakterye nie straciły na swej żywotności i były w stanie rozmnażać się następnie zupełnie prawidłowo. Podobnie wytrzymałami na zimno, co do siły życiowej, okazały się i nasiona. Próbki nasion jęczmienia, owsa i gorczycy zanurzone przez 6 godzin w skroplonym wodorze nie zdołały bynajmniej stracić zdolności kiełkowania.

Oprócz wykładu Dewara zostały na zjeździe wygłoszone następujące odczyty:

Prof. Edward Divers: O teorii atomistycznej.

Dr. G. T. Morgan: O związkach diazowych.

Prof. E. A. Letti i Wiliam Caldwell: Badania nad ilością dwutlenku węgla, absorbowanego przez powietrze z wody jezior.

Prof. Cloves: O działaniu wody destylowanej na ołów.

Dr. Crossley: O uwodornionych związkach aromatycznych.

Bertram Blount: O nieracjonalności ustanowienia normalnych metod analitycznych.—Prelegent potępia usiłowania skierowane ku opracowaniu stałych



ujednostajniionych metod analitycznych, radząc pozostawić analitykom wolną drogę w wyborze metody.

Wiliam Ackroyd: O rozpowszechnieniu pierwiastków na ziemi w stosunku do ich ciężarów atomowych.

Dr. E. C. Fawsitt: O rozkładzie mocznika.

Dr. Armstrong: O badaniach syntetycznych w grupie glikozydów i o działalności syntetycznej enzymów.

Prof. Tomasz Purdie i Jakób Irwine: O alkilowaniu cukrów.

Dr. J. Gladstone: O koloidach cyrkonu i innych metalów czwartej grupy i o fluoryzujących i fosforyzujących dyamentach.

Prof. J. Sudborough i A. Bone: O estrach kwaśnych kwasu metylobursztynowego.

J. S. Sudborough i J. Thomson: O pochłanianiu amoniaku z wody przez wodorosty.

Następny zjazd ma się odbyć w r. 1903 w Southport.

Wiadomości bieżące.

Wycieczka Sekcyi chemicznej. W sobotę dn. 15 listopada r. b. 26 członków Sekcyi chemicznej wyruszyło z lokalu swego w gmachu Muzeum na zwiedzenie fabryki barwników anilinowych p. firmą Kalle i Sp. Jest to filia fabryki podobnej w Niemczech w Bibrych, a kierownikiem jej jest p. Drozdowski; dzięki też jego uprzejmości zwiedzający szczegółowo obejrzeli całe urządzenie, poczynając od kadzi do diazowania związków amidowych, a kończąc na suszarni, z której już barwnik gotowy po zmieleniu idzie do handlu.

Mając na widoku korzyść jaką z tego rodzaju zwiedzania chemicy nasi osiągnąć mogą. Sekcyja chemiczna zamierza w najkrótszym czasie urządzić szereg tego rodzaju wycieczek; będzie to jednocześnie bliższe zapoznanie się z naszym przemysłem chemicznym i nie pozostanie bez dodatniego rezultatu dla obu stron.

Wystawa Hygieniczno-Spożywcza w Łodzi odbyć się ma od dn. 10 stycznia do dn. 24 tegoż miesiąca roku przyszłego. W programie wystawy leży wszechstronne oświetlenie kwestyi produktów spożywczych i jaknajobszerniejsze wprowadzenie w życie zdobyczy nauki i postępów techniki; pożądane tedy są:

maszyny i przyrządy z zakresu fabrykacji wszelkich przetworów spożywczych; demonstrowanie nowych sposobów ich fabrykacji; urządzenie wzorowych kuchni domowych, spiżarni, piwnicy, skrzynek do przechowywania prod. spoż.; racjonalny sposób wentylacji i zabezpieczania ścian od pleśni i grzybów i t. p., a także łatwe sposoby zmniejszania i oczyszczania wody oraz opracowanie metod domowych badania prod. spoż.

Program wystawy jest bardzo szeroki i ze względu na miejsce, w którym się ma odbyć oraz na ważny cel społeczny tej wystawy, pożądany i konieczny jest liczny współudział wystawców.

Tow. akc. handlu towarami aptecznymi dawn. „Zjednoczeni aptekarze” i „L. Spliss i Syn” przyniosło w r. 1901-ym czystego dochodu rb. 207 151, z czego na dywidendę 8% wyznaczono 40 000 rb.; dla politechniki 583 rb. 34 kop.; dla dyrektorów — 5 625 rb. W pomienionym roku sprzedano ogółem towarów za 1 420 284 rb. Kapitał akcyjny towarzystwa stanowi 500 000 rb.

Fabryka chemiczna w Pabianicach w 3-im roku operacyjnym 1901/1902 dała czystego dochodu 112 764 rb. z czego na kapitał amortyzacyjny przeznaczono.



35 189 rb., na zapasowy 3 811 rb., dla zarządu 14 482 rb., na dywidendę w wysokości 7% rb. 52 500. Kapitał zakładowy towarzystwa tworzy suma 750 000 rb., zapasowy — 9 065 rb. i amortyzacyjny — 61 437 rb.

Cukrownia „Zbiersk” Wilhelma Repphana w gub. Kaliskiej przyniosła w r. 1901/1902 czystego dochodu: 17 545 rb., który to dochód po odciążeniu 777 rb. przeznacza się na zapłacenie niedoboru z lat poprzednich, wynoszącego sumę 74 405 rb. Dywidendy nie wypłacono. Kapitał zakładowy towarzystwa — 810 000 rb., amortyzacyjny — 323 298 rb. i zapasowy — 99 143 rb.

Przedziałnia w Zawierciu uzyskała pozwolenie na kupno ziemi w kraju Turkietańskim nie więcej jednak niż 50 dzies. oraz na wydzierżawienie w głównych punktach kraju pomienionego lokalów na składy i kantory. Jednocześnie towarzystwo otrzymało prawo na wypuszczenie obligacyj na sumę, nie przenoszącą połowy kapitału zakładowego, a więc tylko do wysokości 1 687 500 rb., przyczem obligacje poprzednie mają być spłacone na drodze losowań terminowych.

Towarzystwo „Jan Szczepanik i Sp.” zmniejsza kapitał akcyjny z 850 000 rb. do 400 000 rb.

Produkcja powszechna miedzi. Według obliczeń dokonanych przez H. J. Stevensa (Mines and Mineral, Maj 1902) produkcja powszechna miedzi w r. 1901 wynosiła 541 811 ton. Z tego wyprodukowały:

Stany Zjednoczone	281 111 ton
Hiszpania	55 000 "
Chili	33 000 "
Japonia	30 000 "
Meksyk	28 000 "
Niemcy	24 000 "
Kanada	22 500 "

Reszta przypada na inne kraje

Produkcja miedzi całego świata w przeciągu 100 lat od 1800—1900 wynosiła 9 507 229 ton. Przeszło $\frac{1}{3}$ część tej sumy (3 708 901 ton) przypada na ostatnie dziesięciolecie.

Wytwórczość spirytusu w Królestwie Polskim w ciągu czasu od 1 lipca 1901

do 1 czerwca 1902, t. j. w przeciągu 11 miesięcy wynosiła 3 161 000 wiader, podczas gdy w Cesarstwie dosięgła 26 411 000 wiarer; wynosi więc 11% całkowitej w Państwie Rosyjskiem produkcji. W porównaniu z podobnym okresem 1900/1901 wytwórczość nasza zwiększyła się o 45 000 wiader, a z okresem 1899/1900 różnica na korzyść ostatniej kampanii równała się 805 000 wiadrom. Jest to wzrost bardzo duży, tembardziej, że w Cesarstwie tylko w dwu okręgach, a mianowicie w nadbałtyckim i północno-zachodnim zauważono zwiększenie produkcji.

Badanie szkła, dostarczanego do państwowej sprzedaży spirytusu odbywa się zapomocą roztworu czystej jodo-eoizyny, $C_{20}H_{35}J_4O_6$, w eterze wilgotnym; sól sodowa jodo-eoizyny do tych celów się nie nadaje; najpierw nasycy się wodą eter etylowy i rozpuszcza w nim 0,1 g barwnika na każde 100 cm^3 eteru; wreszcie płyn przesącza się Butelkę badaną najpierw płócie się rozcieńczonym kwasem solnym, później wodą destylowaną a w końcu spirytusem; po wyschnięciu napełnia się ją całkowicie roztworem jodo-eoizyny i stawia w miejscu spokojnym na przeciąg 20 minut; poczem reaktyw wylewa się i butelkę płócie czystym eterem; jeżeli szkło przyjmie odcień purpurowy, to ma oznaczać, że gatunek szkła jest niedobry i zarząd monopolu tego rodzaju butelki uważa za niezdatne do użytku.

Gazownie w Piotrkowie i Kaliszu należące do „Zjednoczonych fabryk gazowych” w Augsburgu dały czystego zysku 6 140 rb.; kapitał ulokowany w obu gazowniach wynosi 172 000 rb.

Podniesienie wartości opałowej torfu. Rozdrobniony torf ogrzewa się w otwartych piecach w dostępie powietrza do 220°; wskutek tego woda i lekkie produkty rozkładu (mające niewielką wartość opałową) uchodzą, gdy ciężko-lotne produkty smoliste, które posiadają największą wartość opałową, pozostają w torfie porowatym. W taki sposób osuszony torf, który zapomocą wysokiego ciśnienia można sprasować w cegielki zawierają około 70% C, a wartość jego opałowa powinna wynosić 6000 kaloryj.



Bibliografia.

— *F. Rüdorff*. Grundriss der Chemie. 12 wydanie przerw. przez R. Lupkego. Berlin. 1902. Mk. 5.

— *E. Fischer i M. Slummer*. Ueber asymmetrische Synthese. Berlin. 1902. Mk. 0,50.

— *Dr. F. Hénrichsen*. Ueber den gegenwärtigen Stand der Valenzlehre. Stuttgart. 1902. Mk. 2,40.

— *A. Béghin*. Analyse de beurre. W 8°. V. Dunod. Fr. 0,50.

— *A. Delemarre*. Les Négatifs sur papier au gelatino-bromure d'argent. W 8°. Fr. 1.

— Fabrikanten Adress-Buch der Schweiz. 4 wyd., str. 311, w 8°. Bazylea. 1902. Mk. 8.

— *L. Guillet*. L'Industrie des acides minéraux. W 8°. Masson. Fr. 2,50.

— *Dr. A. Wolfrum*. Chemisches Praktikum. 1 cz. Analytische Uebungen. Lipsk. 1902. Mk. 10.

— *M. Schall*. Die wichtigeren Mineral-Rohstoffe, ihre Gewinnung und Verwertung. Berlin. 1902. Mk. 2.

— *T. Bonnsmann*. Anleitung zum zweckmässigen Gebrauche der Handelsdüngemittel. 1902. Mk. 4.

— *R. de Noter*. Manuel pratique et industriel des conserves alimentaires. 4 fr.

— *F. Benoît*. Etude sur la ramie. W 8°. V. Dunod. Fr. 1,25.

Ceny bieżące niektórych produktów chemicznych.

Komunikowane redakcyi przez sprzedawców warszawskich.

	Rb. i kop.		Rb. i kop.
Ałun	pud 1,40	Emetyk mielony tech.	„ 17,10
Amoniak, c wł. 0,910	100 f. 11,00	Eter	pud 14,50
„ „ 0,960	„ 5,00	Fosforan amonu	„ 24,00
Antymon Regulus, angielski,		Glejta w łuskach, kaw. lub miel.	50 kg 6,48
Gdańsk	100 kg 27,20	Glin	—
Antymon Regulus, japoński,		Gliceryna surowa	pud 7,00
Gdańsk	„ 26,85	Gliceryna biała	„ 8,50
Benzol	pud 8,00	„ chem. czysta	„ 11,00
Biel cynkowa LZ (ziel. piecz.)	50 kg 13,25	Jod,	funt 5,20
„ „ „ (czerw. p.)	„ 12,75	Kainit	100 f. 0,90
„ „ „ (szara piecz.)	„ 12,25	Kamień winny półkryst.	pud 12,00
Biel ołowiana I, chem. cz.	pud 3,40	Kaolin Ia	100 f. 1,25
„ „ II	„ 3,20	Krochmal kartoflany	pud 2,00
Boraks kryst.	„ 3,90	„ pszenny	„ 3,80
Cerezyzna biała	„ 13,00	„ ryżowy	„ 5,60
„ „ żółta	„ 12,00	Kwasy:	
Chloran potasu	„ 8,20	arsenawy	„ 8,00
Chlorek amonu w proszku	„ 5,00	borowy kryst.	„ 7,00
„ „ subl.	„ 8,90	„ mielony	„ 8,00
„ cynawy	„ 18,50	azotowy 36°B,	100 f. 5,00
„ bielący	„ 1,40	fluorowodorowy 50%, pud netto	12,00
„ potasu, 90—95%	100 f. 4,00	octowy techn. 25%	„ 1,80
Cyna Banca, Gdańsk	100 kg 112,26	„ „ 30—32%	„ 1,90
Cynk Lazy, Sosnowice	„ 17,40	„ „ 50%	„ 3,60
„ Giesche. WH, Sosnowice	„ 18,87	„ „ 60%	„ 4,60
„ PH	„ 17,94	„ „ 80%	„ 6,50
Cyanek potasu 95—98%	pud 22,00	karbolowy 20—25%	pud 1,30
Dwuchromian potasu	„ 8,00	„ 25—30%	„ 1,35
„ sodu	„ —	„ 30—35%	„ 1,40
Dwuwęglan sodu angielski	„ 2,90		



Rb. i kop.			Rb. i kop.		
Kwasy:			Podsiarczyny sodu		
salicylowy tech.	1 kg	1,50	Pokost kreozotowy	pud	2,40
siarczany 66°Bé	100 f.	2,30	Potaż kazański	"	4,00
solny 20—22° Bé	"	1,80	" melasowy 80—82%	"	2,00
szezawiowy	pud	6,50	Potaż gryzący oczyszcz. w lask.	"	2,25
Łój wołowy australijski	"	6,40	" płynny	"	30,00
" barani austr. „3 korony“	"	6,70	Saletra	100 f.	3,60
" kostny, ekstr. benzyną	pud	4,50	Sadze lampowe	pud	4,40
Miedź w blokach „Mansfeldzka,“			" drzewne	"	5,50
100 kg Aleksandrów	52,19		Siarczek sodu	"	2,40
" w blokach amerykańska BER			Siarka	"	1,40
100 kg Gdańsk	51,27		Siarczan amonu, 20% N	100 f.	1,60
" w blokach australijska „Wal-			" cynku	pud	6,70
laroo,“ 100 kg Gdańsk	51,62		" glinu	"	4,50
" w blokach ameryk. elektrolit			" magnezu	"	1,16
100 kg Gdańsk	50,46		" miedzi	100 f.	0,80
" w blokach chilijska „Lota“			" potasu, 90%	"	12,50
100 kg Gdańsk	51,50		" sodu	pud	4,25
" w blokach japońska „Furrka-			" żelaza	100 f.	0,76
wa“ 100 kg Gdańsk	—		Soda amoniakalna 98 — 100%		1,40
Minia ołowiana, ch. czysta 50 kg	10,50		w workach 6 pud., pud		1,35
" " techn.	"	8,00	" amoniakalna w beczkach		
Nafta bez beczki	pud	1,25	30 pud., pud		1,40
Octan sodu techn., pud netto	3,50		" kaustyczna 76% w bębnach		
" " ch. cz.	"	4,00	20 pud. pud		2,75
" wapnia czarny 60—63%	pud	0,90	Sól anilinowa	"	9,00
" " szary 80—82%	"	1,65	Spirytus drzewny 90%	"	10,50
Odpadki naftowe	"	0,75	Stearyna odeska w taflach	"	10,20
Oleina newska	"	6,75	Superfosfaty. 16—17%	100 f.	1,36
Olej kokosowy „Cochin“	"	6,75	Syrop kartoflany	pud	2,40
" " Ceylon I	"	6,10	Szkló wodne 36° B	"	0,70
" " Ceylon II	"	6,00	" " 40° B	"	0,80
" konopny	"	5,50	" " 60° B	"	0,90
" lniany	"	4,50	" " w proszku	"	1,00
" mineralny N 1 Szybajewa	"	1,20	Tanina	"	20,60
" " N 2	"	1,15	Terpentyna zwyczajna	"	2,60
" palmowy „Lagos“	"	6,50	" francuska	"	7,70
" " rafinowany	"	6,50	Tran biały	"	13,00
" palmkernowy	"	6,20	" żółty	"	10,50
" rycynowy tech.	"	6,00	" garbarski	"	4,10
" " medyczny	"	—	Węglan amonu	"	9,10
" rzepakowy surowy	"	4,40	" magnezu	"	8,50
" " rafinowany	"	4,90	Węglík wapnia, bębny 100 kg,	"	4,00
" słonecznikowy	"	4,10	50 kg	"	4,75
" sezamowy № 1	"	9,75	Żelazocyjanek potasu	"	12,50
Ołów Friedrichshütte 100 kg			Żelazicyjanek potasu	"	32,00
Sosnowiec	11,22		Żywica amerykańska G	122 f.	5,30
Parafina	pud	7,25	" " H	"	5,40
			" " I	"	5,60

TREŚĆ: O budowie złożonych soli amoniakalnych kobaltu i platyny, p. dr. J. Zawidzkiego.—Kwas krzemowy, krzemiany alkaliów i ziem alkalicznych, p. J. H.—Nowy wskaźnik acydymetryczny, p. dr. J. Czajkowskiego.—Przyczynę do teorii pochodzenia nafty, p. S. J.—O przyczynach niszczenia tygłów platynowych w analizach fosforanów, p. St. G.—Dział patentowy.—Kronika chemiczna.—Zjazd angielskiego towarzystwa naukowego „British Association for the Advancement of Science.“—Wiadomości bieżące.—Bibliografia.—Ceny bieżące niektórych produktów chemicznych.

Wydawca J. Leski

Redaktor Br. Znatowicz

