

1929

LISTOPAD

NR 22

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ORGAN CHEMICZNEGO INSTYTUTU BADAWCZEGO
I POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO
ROCZNIK 13

ORAZ

WIADOMOŚCI PRZEMYSŁU
CHEMICZNEGO

ORGAN ZWIĄZKU PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO
RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

ROCZNIK 4



WYCHODZI 5-GO i 20-GO KAŻDEGO MIESIĄCA

W A R S Z A W A

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

(JOURNAL DE L'INDUSTRIE CHIMIQUE)

ORGAN CHEMICZNEGO INSTYTUTU
BADAWCZEGO W WARSZAWIE I POL-
SKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO

L'ORGANE DE L'INSTITUT DES RECHER-
CHES CHIMIQUES À VARSOVIE ET
DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE POLOGNE

ADRES REDAKCJI I ADMINISTRACJI:
WARSZAWA 21, ŻOLIBORZ, ULICA ŁĄCZNOŚCI.
TELEFONY: 23-08 i 343-50.

K O N T O C Z E K O W E P. K. O. 149581.

WARUNKI PRENUMERATY „PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO” WRAZ Z „WIADOMOŚCIAMI PRZEM. CHEM.”

ABONNEMENTS:

	W KRAJU	ZAGRANICĄ	
ROCZNIE	25 zł.	35 zł.	UN AN
PÓLROCZNIE	13 zł.	18 zł.	6 MOIS
KWARTALNIE	7 zł.	10 zł.	3 MOIS

OD REDAKCJI

W dziale głównym „Przemysłu Chemicznego” drukujemy z zasady wyłącznie artykuły oryginalne, które nie ukazały się jeszcze nigdzie w druku.

Rękopisy nadsyłane powinny być pisane pismem wyraźnym (o ile można maszynowym — po dokładnym przejrzaniu przez autora) po jednej stronie kartek, z odstępem między wierszami. Cytaty należy podawać według skrótów uchwalonych przez Unię Międzynarodową (patrz Roczniki Chem. 2. 5/1922).

Redakcja prosi pp. Autorów o umieszczanie na końcu Swych oryginalnych artykułów obok streszczenia polskiego także krótkiego streszczenia w języku angielskim, francuskim lub niemieckim, zaopatrzonego tytułem pracy w tym samym języku.

Autorom prac oryginalnych dostarczamy bezpłatnie 25 sztuk odbitek. Większe ilości odbitek mogą autorowie zamówić w redakcji na koszt własny, zaopatrując manuskrypt odpowiednią wzmianką.

TREŚĆ ZESZYTU 22-go:

M. DOMINKIEWICZ: Zależność między budową a barwą barwników azowych	529
W. IWANOWSKI I P. WOJCIESZAK: Wyniki użycia należycie zestawionych spirytusowych mieszanek napędnych	533
ZYGMUNT KLONOWSKI: Nowe pole pracy dla chemika w Polsce	535
Dział sprawozdawczy:	
3. Technologia paliwa i gazownictwo	536
9. Technologia barwników i wielkiego przemysłu organicznego	537
15. Diversa: HENRYK WDOWISZEWSKI: Postępy chemii analitycznej w r. 1927	541
Patenty polskie z dziedziny technologii chemicznej za rok 1928	552

SOMMAIRE DU NUMÉRO 22:

M. DOMINKIEWICZ: Relation entre la constitution et la couleur des colorantes azoïques	529
W. IWANOWSKI I P. WOJCIESZAK: Résultats obtenus avec les carburants à base d'alcool dûment composés	533
ZYGMUNT KLONOWSKI: Un nouveau champ d'action pour le chimiste en Pologne	535
Documentation:	
3. Technologie des combustibles et l'industrie gazière	536
9. Technologie des matières colorants et de la grande industrie organique	537
15. Diversa: HENRYK WDOWISZEWSKI: Les progrès de la chimie analytique en 1927	541
Brevets polonais du domaine de la technologie chimique de l'année 1928	552

CHEMIK-TECHNIK

młody, z praktyką laboratoryjną oraz ruchową w poważnej instytucji poszukuje posady.

Oferty prosimy kierować do administracji pod „Chemik 122.”

LUDWIK SZPERL

PROFESOR POLITECHNIKI WARSZAWSKIEJ

„WYKŁAD CHEMJI ORGANICZNEJ”

XV + 649 stron, w oprawie płóciennej — cena 44 złote

Materiał, stanowiący treść tej książki ujął autor w ten sposób, by nie obciążając „wykładów” szczegółami, wytworzyć pewien całokształt, pozwalający studującemu na zdobycie gruntownego pojęcia o obecnym stanie chemji organicznej. Materiał ten mało wychodzi po za ramy pięciogodzinnego rocznego wykładu w szkołach akademickich i dając tylko zasadnicze, a tak niezbędne w czasie obecnym rysy wzajemnych stosunków pomiędzy chemją „czystą” i chemją „stosowaną”, nie wkracza głębiej w granice technologii. Wykład ten, oparty na wymaganiach dydaktyki, posiuguje się słownictwem, zaproponowanym przez Komisję Polsk. Tow. Chemicznego z pewnemi drobnymi zmianami.

Nakładem Mag. Farm. FR. HERODA

Redaktora i wydawcy „Wiadomości Farmaceutycznych” — Warszawa, Długa 16

W tym samym nakładzie wyszły:

A) BIBLIOTEKA FARMACEUTYCZNA:

- Tom 1. **Nauka o przyrządzaniu leków i ich postaciach.** Tom I. Prof. Br. Koskowski, Str. 635 + rys. 111 (w oprawie z wyciskami) 1927 zł. 24.—
- Tom 2. **Podręcznik do mikroskopowego rozpoznawania surowców lekarskich** Prof. J. Muszyński Str. 300 + VII, rys. 95, (w oprawie płóc. z wyciskami) 1926 zł. 15.—
- Tom 4. **Zarys bakterjologii praktycznej.** — Dr. F. Przesmycki — Str. XII + 192 (w oprawie płóc. z wyciskami) 1927 zł. 10.—

B) INNE:

- Elementarne wskazówki do wykonywania analizy ilościowej.** Prof. K. Hrynakowski i M. Szałowska. Str. 112. 1928 zł. 4.—
- Elektrody chinhydronowa, hydrochinhydronowa i chlnochinhydronowa oraz zastosowanie ich w chemji i biochemji do oznaczania pH lnż.** chem. F. Grossman Str. 119. 1927 zł. 5.—

STAATLICHE PORZELLAN- MANUFAKTUR



PORCELANA
DLA POTRZEB
LABORATORYJNYCH
I PRZEMYSŁOWYCH

BOEHLAND

BIBUŁĘ DO FILTROWANIA

Sączki do analiz jakościowych i ilościowych,
sączki bezpopiołowe i bezfosforowe,
bibułę do pras filtracyjnych, gilzy
dyfuzyjne, łódeczki bezazoto-
we do odważania, masę
filtracyjną, wszystko
w najprzedniej-
szych gatun-
kach po-
leca

MAURYCY REINER

SOSNOWIEC, TEL. 5-48 i 1-29

WYŁĄCZNA SPRZEDAŻ NA POLSKĘ
wytrobów fabryki

MACHERY, NAGEL & Co, DÜREN



FABRYKA KAS PANCERNYCH HENRYK JARDEL WARSZAWA

BIURO I SKŁAD:
MIODOWA 14
TELEFON 137-99

FABRYKA: MA-
DALIŃSKIEGO 29
TELEFON 291-97

BUDOWA SKARBCÓW, DRZWI PANCERNE, INSTALACJA SAFES, KASY
OGNIOTRWAŁE, KASY PANCERNE, KASY STALOBETONOWE, KASY
DO MURU, SZAFY ŻELAZNE, SZAFY OGNIOTRWAŁE, KASETY STALOWE,
SKARBONKI OSZCZĘDNOŚCIOWE

SZCZEGÓLNE PROSPEKTY I KATALOGI NA ŻĄDANIE



AUTOKLAVEN-VERTRIEB W. PFLUGBEIL & Co

BERLIN N 65, SELLERSTR. 34

ADRES DLA DEPEZ: DIGESTOR BERLIN

DOSTARCZA PIERWSZORZĘDNEJ JAKOŚCI AUTOKLAWY LA-
BORATORYJNE I STERYLIZACYJNE, JAKOTEŻ INNE APARATY
LABORATORYJNE WŁASNEJ FABRYKACJI.

DOSTAWCA POLSKICH PAŃSTWOWYCH ZAKŁADÓW
NAUKOWYCH I LABORATORJÓW PRZEMYSŁOWYCH.

ILUSTROWANY KATALOG WYSYŁAMY BEZPŁATNIE.



LABORATORYJNE ARTYKUŁY CHEMICZNE I LEKARSKIE

SZKŁO I PORCELANE
CHEMIKALJA KAHLBAUMA I SCHÜCHARDTA
BIBUŁE FILTRACYJNA I SĄCZKI oo WĘŻE GUMOWE I KORKI
TERMOMETRY I AREOMETRY oo SUSZARKI I TERMOSTATY oo MIKROSKOPY
POLARYMETRY oo MIKROTOMY oo WSZELKIE CENTRYFUGI RĘCZNE, TURBINOWE I ELEKTRYCZNE
NACZYNNIA PLATYNOWE
STATYWY oo SIATKI AZBESTOWE oo ŚWIDRY DO KORKÓW oo PALNIKI GAZOWE, BENZYNOWE,
SPIRYTUSOWE oo APARATY DO WYTWARZANIA GAZU oo AUTOKLAWY oo ŁAZNIE
WODNE oo INSTRUMENTY LEKARSKIE oo PIECE DO SPALAN
WAGI ANALITYCZNE I TECHN. oraz CIĘŻARKI,
WISKOZIMETRY I T. P.

POLECA DOM HANDLOWY

ADOLF PFÜTZNER I SYNOWIE

Tel. 20-75

LWÓW, ULICA SŁOWACKIEGO 4

Tel. 20-75

FABRYKA NARZĘDZI POŻARNICZYCH L. PIĘTKA, A. PŁOSKI i G. SZOŁOWSKI



SIKAWKA MOTOROWA — WYRÓB WŁASNY (PATENT)

„STRAŻAK”

Warszawa, Zarząd i Biuro sprzedaży: Królewska 11
TELEFONY 110-46 I 205-25

FABRYKA: WARSZAWA, UL. SYRENY 3, TEL. 110-55.

Poleca do natychmiastowej sprzedaży:

Samochody pożarnicze i cysterny na różnych podwoziach.

Sikawki motorowe przenośne i na wózkach 2-ko-
łowych wydajności 600 do 1200 litrów.

Drabiny mechaniczne dla celów montażowych
i pożarniczych.

Sikawki ręczne, beczkowsy oraz wszelkie
narzędzia i przyrządy pożarnicze.

Aparaty ochronne przeciwgazowe.

**NAJWIĘKSZA FABRYKA MYDŁA W POLSCE
PRZEMYSŁ TŁUSZCZOWY
SCHICHT S. A.
WARSZAWA, NOWY ZJAZD Nr 1**

FABRYKI: W WARSZAWIE I TRZEBINI
SKRYNKA POCZTOWA 149

**WYRABIA MARKI ŚWIATOWEJ SŁAWY:
MYDŁO JELEŃ SCHICHT
RADJON CERES**
IDEALNY ŚRODEK SAMOPIORĄCY TŁUSZCZ JADALNY

**INNE ARTYKUŁY:
MYDŁA:] TERPENTYNOWE, „MERKUR”, „PTAK”, „SOAP”,
SUCHE, TEKSTYLOWE, SZARE. — OLEJE JADALNE,
GLICERYNA CHEMICZNIE CZYSTA, TECHNICZNA I DYNAMITOWA**

**AKWAWIT REKTYFIKACJA OKOWITY
i FABRYKA CHEMICZNA**

SPÓŁKA AKCYJNA W POZNANIU, ULICA CIESZKOWSKIEGO Nr 5

Adres telegr.: „AKWAWIT” — Poznań — Numery telefonów: 3033, 3035, 3554, 3564

Kapitał zakładowy 6.250.000 zł. Kapitał zapasowy 750.000 zł.

NASZA FABRYKA CHEMICZNA WYRABIA I DOSTARCZA NA NAJDOGODNIEJSZYCH WARUNKACH:

Eter siarkowy c. w. 0,722 do celów aptecznych
Eter siarkowy c. w. 0,725 do celów przemysłowych
Eter siarkowy absolutny
Alkohol amyłowy p. w. 128/132° i 130/132°
Alkohol izobutyłowy p. w. 106/108°
Alkohol propylowy p. w. 96/98°
Chloroform do celów przemysłowych
Jednochlorobenzol
Para- i orto-dwuchlorobenzol

Aldehyd benzoesowy (esencja gorzkich migdałów)
Kwas benzoesowy
Żug sodowy 38/40°Bé
Kwas solny 19/21°Bé wolny od kwasu siarko-
wego i od arsenu
Eter octowy
Eter mrówkowy
Octany: amyłowy, izobutyłowy i propylowy
Kolodijum różnoprocentowe

LAKIERY NITRO-BŁONNIKOWE (Zapomlack-werniks) bezbarwne i we wszystkich kolorach, do pokrywania metali, szkła, drzewa, tektury, skóry i t. d. w celu ochrony przeciw wpływom atmosferycznym, oraz

LAKIERY NITRO-BŁONNIKOWE KAPSŁOWE do kapslowania butelek.

ROZPUSZCZALNIKI do lakierów nitro-błonnikowych

GENERALNY PRZEDSTAWICIEL NA B. KONGRESÓWKĘ I MAŁOPOLSKĘ

HENRYK ZALEWSKI W WARSZAWIE, ULICA ŚWIĘTOKRZYSKA 16 m. 7

Adres telegr.: „AKWAWIT” — Warszawa — Telefon 188-15

PRZEMYSŁ CHEMICZNY W POLSCE, SP. AKC.

SKRÓT „BORUTA” ZGIERZ

BARWNIKI SYNTETYCZNE

dla wszelkich wyrobów włókienniczych, skór, futer, past do obuwia (spec. nigrozyny), papieru, farb lakowych, drzewa, słomy i t. d.

ZWIĄZKI SYNTETYCZNE ORGANICZNE

- a) PÓŁPRODUKTY DLA WYROBU BARWNIKÓW n. p. dwunitrochlorobenzol, anilina, benzydyna, Kw. sulfanilowy, naftionat, sole R i G, Kw. gamma, Kw. H i w. in.
- b) DLA PRZEMYSŁU WŁÓKIENNICZEGO: siarkotanol, chloramina T, nitrol S, nigrofor, sulfanol B, naftoesan AS, m. nitroanilina, m. toluylenodwuamina.
- c) DLA GÓRNICZYCH MATERJAŁÓW KRUSZĄCYCH: dwunitrobenzol, dwunitrotoluol, nitro i dwunitronaftalin, trójnitrofenol.
- d) DLA MYDLARNI — nitrobenzol.
- e) DLA IMPREGNACJI drzewa — dwunitrofenol.

KWASY I SOLE TECHNICZNE

m. i. „oleum” 65⁰/₀, kwas azotowy 48⁰ Bé, Kw. octowy, bisulfit 36⁰ Bé (Na HSO₃) i suchy 65⁰/₀ (Na₂ S₂ O₃), sulfit (Na₂ SO₃), bisulfat (NaHSO₄), siarczan miedzi „prima”, chlorek cynku i t. d.

ŚRODKI OWADO-GRZYBOBÓJCZE (INSEKTYCYDY)

dla ochrony lasów, płodów rolnych, drzew owocowych, warzyw, krzewów m. i. arsenoborutol, siarczan miedzi rolniczy, zieleń paryska, chloropikryna.

Telefony:

W Zgierzu biuro główne: Zgierz Nr 19, Łódź: Nr 21-01
W Warszawie: Biuro Zarządu (Wilcza 19 m. 1) 204-49 i 175-13,
Sprzedaż barwników 108-09. — Sprzedaż insektycydów 204-01

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ORGAN CHEMICZNEGO INSTYTUTU BADAWCZEGO I POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO
WYDAWANY Z ZASIŁKIEM WYDZIAŁU NAUKI MINISTERSTWA WYZNAŃ RELIGIJNYCH I OŚWIECENIA PUBL.

ROCZNIK XIII

20 LISTOPAD 1929

ZESZYT 22

REDAKTOR: PROF. DR. KAZIMIERZ KLING

SEKRETARZ: DR. LECH SUCHOWIAK

Zależność między budową a barwą barwników azowych.

Rélation entre la constitution et la couleur des colorantes azoïques.

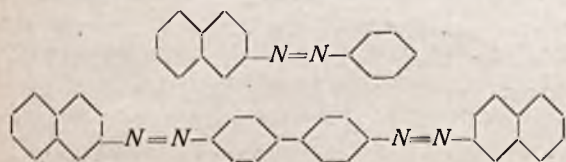
M. DOMINIKIEWICZ.

(Nadeszło 7 czerwca 1929).

Wielki dorobek teoretyczny i praktyczny w dziedzinie chemii barwników azowych, pozwala na wysnucie interesujących wniosków i uogólnień w sprawie zależności pomiędzy budową i barwą tych związków, dając możność bardziej precyzyjnego ujęcia ważnych zagadnień teoretycznych, dotychczas niedostatecznie wyjaśnionych¹⁾.

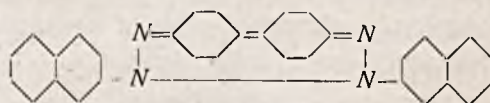
Ze stanowiska praktycznego wnioski te mają wielkie znaczenie ze względu na to, że otrzymywanie barwników nowych o barwie dowolnej jest tylko kwestją znajomości danej dziedziny i stopnia ogólnej w niej orientacji. Jeszcze przed 20 laty znajomość tych faktów miałyby niesłychaną wartość praktyczną, dziś jednak, gdy znaczenie barwników azowych coraz bardziej maleje ze względu na wzmagające się zainteresowanie dla barwników trwalszych pod każdym względem, korzyści płynące z coraz gruntowniejszego opanowania tej dziedziny maleją; niemniej strona teoretyczna sprawy nie przestaje nas interesować.

Rzut oka na budowę prostych barwników azowych, pochodnych fenylu, oraz odpowiadających im wieloazowych, wywodzących się z benzydyny względnie jej homologów, mających niżej przytoczone szkielety podstawowe:



¹⁾ M. Dominikiewicz: Spostrzeżenia nad zależnością pomiędzy budową i barwą barwników azowych. Roczniki Chem. 2, 314-335 (1923) z 8 tablicami wybarwień.

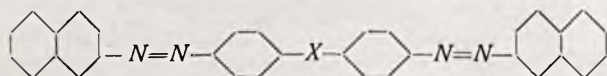
zniewala do wniosku, iż związki typu drugiego przedstawiają cząsteczkę, złożoną z symetrycznie złączonych z sobą dwu cząsteczek typu pierwszego. Okazało się, iż nagromadzeniu materji, towarzyszy również spotęgowanie się własności barwnych, lecz w stopniu o wiele wyższym, niżby tego należało się spodziewać na mocy zwykłej addycji jednostek składowych barwnych obu pojedynczych barwników prostych. Uderza niesłychane pogłębienie barwy w kierunku fioleto i błękitu. Pozatem barwnik podwójny zdobywa nowe własności, mianowicie barwi bezpośrednio włókno roślinne, czego barwnik pojedynczy nie czyni. Słusznym przeto jest wniosek, iż stoimy tu wobec faktu zmiany własności chemicznych barwnika podwójnego, prawdopodobnie na skutek odrębnej jego budowy. Przyczynę tego zjawiska wyjaśniłem różnicą w budowie obu szeregów związków, podając dla barwników podwójnych niżej przytoczony wzór budowy:



Zwrot ku fioleto i błękitowi tłumaczy istnienie p-chinoidowego układu wiązań w łonie szkieletu benzydynowego, natomiast powinowactwo do włókna roślinnego byłoby wynikiem powstania wiązań pomiędzy atomami azotu, względnie uzyskanej przez to struktury ogólnej i własności związku.

Aby udowodnić słusność tych wniosków, należało ustalić, jakie stosunki będą istniały u tych barwników podwójnych, względnie zło-

zonych, które od benzydynowych różnią się tem, iż pomiędzy obu rdzeniami fenylu będą posiadać atomy lub grupy atomowe odrębne. Fakty przemówiły dla wniosków powyższych jak najkorzystniej. Rozpatrując barwniki o budowie niżej przytoczonej:

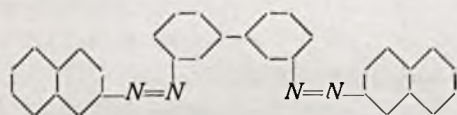


u których w charakterze *X*, znajdują się układy umożliwiające tautomeryzację, względnie przegrupowanie *p*-chinooidowe w rdzeniach aromatycznych, więc np. grupy $-NH-$, $-NH-CO-NH-$, $-NH-CS-NH-$, $-CH=CH-$, $-N=N-$ i $-N=N-$, mające



znaczenie chromoforów, stwierdzimy, iż wszystkie te barwniki, zarówno barwą, jak i zdolnością bezpośredniego bawienia włókna roślinnego, okazują zupełne podobieństwo do stosunków, panujących u barwników benzydynowych.

Zupełnie co innego stwierdzamy u barwników podwójnych, otrzymanych np. z *m*-*m*₁-dwuamido-dwufenylu, więc mających szkielet niżej przytoczony:

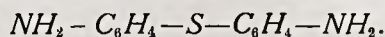


W tym bowiem przypadku w żadnym z rdzeni nie może powstać *p*-ch. noidowy układ wiązań. Nie mamy też wcale w tym szeregu barwników o barwie fioletowej i niebieskiej.

Niema również barwników fioletowych i niebieskich wśród tych pochodnych, u których w charakterze *X* znajdują się grupy do tautomeryzacji nieuzdolnione, więc u pochodnych *p*-*p*₁-dwuamido-dwufenylometanu,



i tianiliny,



Barwniki te nie zdradzają również bezpośredniego powinowactwa do włókna roślinnego, lecz zachowują to samo powinowactwo, co i odpowiadające im barwniki pojedyncze. W tym przypadku barwnik podwójny zachowuje charakter chemiczny obu

składowych barwników pojedynczych, potęgują się natomiast jego własności fizyczne, więc barwa i wydajność, jednak tylko w znaczeniu zwykłej addycji jednostek barwnych obu składających go połówek.

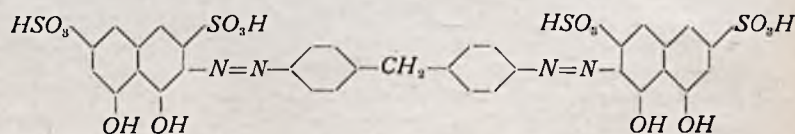
Niezależnie od znalezionych wśród barwników wytwarzanych w przemyśle, pochodnych *p*-*p*-dwuamidodwufenylometanu, wydawało się rzeczą pożądaną dostarczenie większej liczby dowodów doświadczalnych.

Dwuamidodwufenylometan jest związkiem, w którym obie grupy amidowe dwuazują się bez żadnych trudności. Reakcja przebiega w sposób zwykły w temperaturze 0° do 4°. Równie prosto odbywa się sprzęganie związku tetrazowego z komponentami na barwniki bisazowe: w reakcji alkalicznej szybko i gładko, nieco trudniej i dłużej na kwaśno.

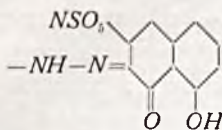
W przytoczonej tabelce podane są wyniki doświadczeń i barwa związków wytworzonych:

Składnik bierny	Barwnik
1. Rezorcyna	Pomarańczowy, nierozpuszczalny w wodzie, alkaljach i kwasach. Barwa podobna do oranżu alizarynowego.
2. α -Naftol	Pomarańczowy, nierozpuszczalny.
3. 2,7-dwuoksynaftalen	Pomarańczowo-czerwony, jak poprzednie nierozpuszczalny.
4. Kwas 1-naftolo-4-sulfonowy NW	Czysto czerwony, podobny do ponso 2 R.
5. Kwas 2-amido-8-naftolo-6-sulfonowy γ	Bordo brudne z odcieniem brunatnym.
6. Kwas 1-amido-8-naftolo-3,6-dwusulfonowy H	Amarant brudny.
7. Kwas 1,8-naftolo-3,6-dwusulfonowy (kw. chromotropowy)	Amarant czysty.

Wszystkie barwniki rozpuszczalne barwią wełnę na kwaśno, żaden z nich natomiast nie zdradza bezpośredniego powinowactwa do włókna roślinnego. Ich budowa, podana np. dla barwnika 7-go, wyraża się zatem przez wzór:



względnie przez wzór tautometryczny chinoidowy:



Różnica pomiędzy tą budową, a budową wyżej przytoczoną dla barwników benzydynowych bezpośrednich, jest oczywista i tłumaczy nam brak powinowactwa do włókna roślinnego.

Porównanie wyżej otrzymanych barwników, z zupełnie analogicznymi benzydynowymi, wskazuje od razu nagły zwrot ku błękitowi u tych ostatnich, podczas gdy barwniki z dwuamidodwufenylometanu są tylko czerwone:

Składnik czynny	Składnik bierny	Barwa
Benzydyna Dwuamidodwufenylometan	Kwas R	Niebieski fiolet
B.	" "	Czerwień czysta
D.	" NW	Fiolet brudnawy
B.	" "	Czerwień czysta
D.	" γ	Błękit przybrudzony
B.	" "	Bordo przybrudzone
D.	" H	Błękit przybrudzony
B.	" "	Amarant przybrudzony
D.	" chro- motropowy	Czysty błękit
B.	Kwas chro- motropowy	Amarant czysty
D.	Kwas dwu- oksybenzoilo- benzoesowy	Brunat czerwony
B.	Kwas dwu- oksybenzoilo- benzoesowy	Jasny cynamon

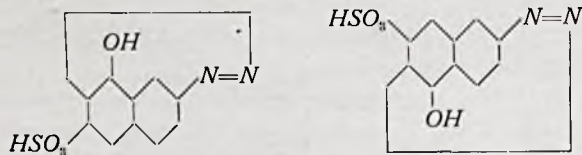
Barwniki azowe podwójne z dwuamidodwufenylometanu nie mają wcale barwy niebieskiej, ani nawet czysto fioletowej. Pewien przyrost jednostek błękitu, daje się zauważyć tylko u barwników z kwasu H i chromotropowego, lecz to jest wynikiem swoistych własności tych składników biernych. Fakt ten potwierdza przyjętą przez nas różnicę w budowie obu szeregów barwników. Zwrot ku błękitowi w szeregu benzydynowym, spowodowany jest przez powstanie w łonie jej szkieletu p-chinoidowego układu wiązań. U barwników dwufenylometanowych powstawanie tych wiązań jest wykluczone i w tym przypadku barwa związków podwójnych jest wynikiem sumowania się jednostek

barwnych obu składników barwników pojedynczych. Rozumie się, iż to samo zjawisko addycji jednostek barwnych, zachodzi również u barwników benzydynowych, lecz do tego przyłącza się jeszcze i niebieszczący wpływ budowy p-chinoidowej.

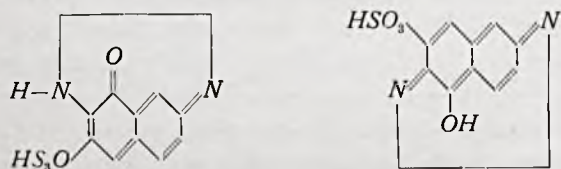
Powinowactwo bezpośrednie barwników azowych do włókna roślinnego, tak bardzo interesujące chemików oddawna, znajduje przynajmniej częściowe rozwiązanie w przyjętej tu różnicy w budowie pomiędzy jednym a drugim rodzajem barwników. Jak wiadomo, wśród barwników azowych bezpośrednich, odnajdujemy nie tylko benzydynowe, lecz również wieloazowe pochodne amin podwójnych szeregu benzenowego i naftalenowego, zwykłe barwniki wieloazowe obu tych szeregów, wreszcie także i tiazolowe. Dla wszystkich tych barwników, zagadnienie bezpośredniego powinowactwa do włókna wyjaśniłem temi samymi warunkami struktury zasadniczej. Jest to oczywiście tylko rozwiązanie jednostronne, gdyż zjawisko wymaga wyjaśnień ze stanowiska budowy chemicznej i własności włókna roślinnego. Coraz więcej danych z chemii barwników, przemawia za koniecznością odrzucenia czysto fizycznej interpretacji zjawiska ciągnięcia barwników na włókno i oparcia go na powinowactwie chemicznym pomiędzy barwnikiem i włóknom.

Interesujący przyczynek na poparcie tych poglądów, odnajdujemy też we własnościach pewnych sulfokwasów amido-naftolowych, które po zdwuazowaniu sprzęgają się same z sobą wewnątrzcząsteczkowo, dając najprostsze chyba barwniki azowe o niewątpliwym powinowactwie do włókna roślinnego. Stwierdziłem to dla kwasów 2-amido-8-naftolo-6-sulfonowego i 2-amido-5-naftolo-7-sulfonowego. Dla przebiegu dwuazowania tych kwasów, ustaliłem sposób następujący: 10,39 g kwasu rozpuścić w 2 l wody z dodatkiem 6 g sody, dodać roztwór 3,01 g azotynu sodowego w 10 g wody, oziębć do 0° i przy ustawicznym mieszaniu wlać szybko do roztworu 10,6 g kwasu solnego w 200 g wody, oziębionego tak samo. Prawie natychmiast wypada żółty osad związku dwuazowego, który można odsączyć i przerobić na barwnik. Kwas J dwuazuje się nieco trudniej, nie wymaga tak silnego oziębienia i daje związek dwuazowy łatwiej rozpuszczalny w wodzie. Barwniki otrzymuje się, wlewając roztwory dwuazowe do roztworu roztworu sody; sprzęganie następuje na-

tychmiast, poczem roztwór barwny należy zagotować. Budowa obu barwników może być wyrażona przez najprostsze wzory:



jednakże własności ich — zarówno barwa, jak i stosunek do włókna — dają się pojąć jedynie na podstawie formułowania chinoidowego:



W sposobie związania atomów azotu widzimy analogię do tego, co ma miejsce u barwników bezpośrednich benzydynowych, choć należy podkreślić, iż mimo znacznej różnicy w porównaniu z tem, co widzimy u barwników benzydynowych, stopień powinowactwa obu powyższych barwników do włókna, wyrażony jest wcale niemniej wyraźnie.

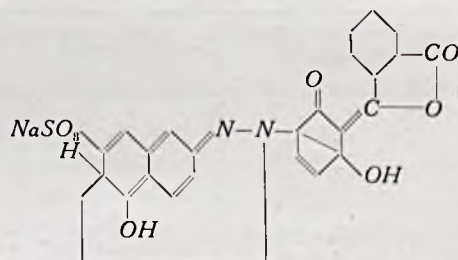
Barwnik z kwasu γ	Barwnik z kwasu J	
Barwa na bibule:	mocna, fiolet.-szara	mocno wiśniowa
Bawełna barwiona w sodzie:	barwa śliwkowa, nasycona	barwa wiśniowa, nasycona
Wełna barwiona z kwasu octowego	bordo jasne, brudne, bardzo nikle	fiolet czerwony, brudny, nienasycony

Jako barwniki kwaśne, nie mają żadnej wartości, ciągną słabo, dając barwy nienasycone.

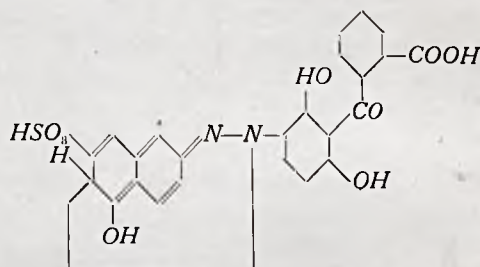
Z dalszych badań okazało się, iż zarówno kwas γ , jak i J pozwalają otrzymać także zwykle barwniki jednoazowe, zdradzające to samo powinowactwo bezpośrednie do włókna, które cechuje obydwie otrzymane z nich barwniki prostsze. Szczególniej interesującym składnikiem do sprzęgania z temi kwasami po dwuazowaniu, okazał się kwas dwuoksybenzoilo-

benzoesowy, otrzymany z fluoresceiny. Ustalono, iż sprzęganie nie odbywa się wcale w roztworze alkalicznym i przebiega dobrze, lecz powoli w octanie sodowym, i to na ciepło. Zresztą w roztworze z sodą nie możnaby sprzęgać ze względu na wiadome już sprzęganie się wewnętrzne obu związków. Obydwie otrzymane w ten sposób barwniki jednoazowe, barwią bawełnę bezpośrednio z wynikiem praktycznie dodatnim na kolor brudno-fioletowy (kwas γ) i ciemno-fioletowy (kwas J), przyczem ostatni nie różni się od wybarwień, dostarczanych przez zwykle barwniki bezpośrednie. Wełnę barwią obydwie barwniki na kolory jasne, czerwone, niedość nasycone, doskonale chromujące się na bronzowo.

Przytoczony wzór budowy jednego z tych barwników dobrze tłumaczy



w roztworze alkalicznym



w roztworze kwaśnym

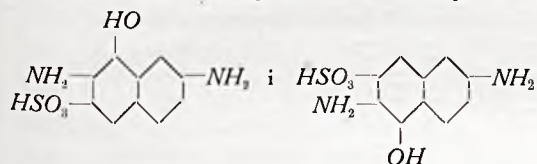
jego własności barwne w obu środowiskach, oraz stosunek do obu rodzajów włókien. W roztworze alkalicznym, dzięki obecności reszty ftalowej, w jednym rdzeniu benzenowym zachodzi przegrupowanie chinoidowe, które musi wpływać pogłębiająco na barwę. W reakcji kwaśnej przekształcenie to znika i ujawniająca się teraz grupa COOH zaznacza swój wpływ w barwieniu wełny, oraz jej następem chromowaniu. Słabsza i nieco odrębna barwa, spowodowana jest przez zanik jednego z układów chinoidowych w cząsteczce barwnika.

Stwierdziliśmy również, że i szereg innych barwników jednoazowych, otrzymanych

z kwasu J, w stopniu słabszym lub silniejszym barwi bezpośrednio bawełnę. Fakt ten jest na tyle interesujący, iż zamierzamy dokładniej zbadać wytwory redukcji tych barwników, celem ustalenia ściślejszego ich budowy.

Ze założenie o przekształceniu chinoidowym w jednym z rdzeni benzenowych, powstającym z powodu obecności reszty ftalowej, jest słuszne, tego dowodzą liczne doświadczenia nad otrzymaniem rozmaitych barwników azowych z kwasu dwuoksybenzoilobenzoesowego jako składnika biernego. Jeżeli składnik czynny nie posiada grupy sulfonowej, we wszystkich przypadkach powstają barwniki zupełnie nierozpuszczalne w alkaliach i kwasach. Nie dziwi to, ponieważ reszta ftalowa zamyka się wiązaniem bezwodnikowym, tracąc uzdolnioną do tworzenia soli rozpuszczalnej grupę karboksylową. Barwników tych opisywać tu nie będę.

Budowę barwników, otrzymanych przez sprzężanie wewnętrzne dwuazowanych kwasów γ i J w zupełności potwierdzają dalsze doświadczenia. Obydwa barwniki bardzo łatwo redukują się pyłkiem cynkowym w środowisku kwaśnym, dając następujące dwuaminy:



Po strąceniu cynku i zobojętnieniu, roztwory szybko zabarwiają się — pierwszy na zielono, drugi na niebiesko — skutkiem pochłaniania tlenu. Własność ta świetnie potwierdza położenie orto nowoprzybyłej grupy NH_2 względem grupy OH w rdzeniu naftalenowym. Osobno stojące grupy NH_2 , dwuazują się w roztworze kwaśnym, a związki dwuazowe sprzę-

gają się ze składnikami biernymi na barwniki wybitnie uzdolnione do tworzenia lak metalicznych. Np. z α -naftolem powstają barwniki czerwone o barwie zbliżonej do barwy aminolizaryny i tak jak i ona chromującej się na brunat czerwony. I ta okoliczność potwierdza doskonale położenie orto grup NH_2 i OH w rdzeniu obu dwuamin.

W zakończeniu miło mi jest wyrazić podziękowanie Sz. Panu dyr. Płużańskiemu, za dostarczone mi ze Zgierskiej Fabryki Barwników związki chemiczne, niezbędne do doświadczeń.

ZUSAMMENFASSUNG.

Beobachtungen über den Zusammenhang zwischen Bau und Farbe bei den Azofarbstoffen.

Verfasser liefert weitere experimentelle Beiträge zur Stützung seiner früheren Arbeit über dieses Thema. Bei Disazofarbstoffen die sich vom Benzidin und seinen Homologen ableiten, beobachtet man immer eine starke Neigung zum Violet und Blau. Entsprechende Monoazofarbstoffe, Abkömmlinge des Phenyls, die als Bestandtheile der vorigen also doppelten Farbstoffe angesehen werden müssen, berechtigen nicht diese Vertiefung der Farbe und lassen vielmehr nur eine Addition ihrer Farbeinheiten erwarten. Diese Erscheinung erklärt der Verfasser durch das Entstehen *p*-chinoider Bindungen im Benzidinkern, was auch zur Bindung der beiden entstehenden Stickstoffatome führt. Durch diesen Zustand des Moleküls, d. h. durch die Bindung zwischen den *N*-Atomen und den dadurch entstehenden chemischen Zustand erklärt der Verfasser auch die Ursache der direkten Affinität dieser Farbstoffe zur Pflanzenfaser. Seine Annahme unterstützt der Verfasser durch Disazofarbstoffe aus *p-p*-Diamidodiphenylmethan, bei welchen weder *p*-chinoider Bindungen in Phenylkernen noch Bindungen zwischen beiden entstehenden *N*-Atomen entstehen können. Diese Farbstoffe weisen auch keine direkte Affinität zur Pflanzenfaser auf und ihre Farbe ist in der Tat nur das Resultat der Addition von Farbeinheiten der beiden durch die CH_2 -Gruppe gebundenen Phenylmonoazofarbstoffe.

Wyniki użycia należycie zestawionych spirytusowych mieszanek napędowych.

Résultats obtenus avec les carburants à base d'alcool dûment composés.

W. IWANOWSKI i P. WOJCISZAK.

Zakład Technologii Fermentacji Politechniki Warszawskiej.

Od z górą trzech lat prowadzone są w Politechnice Warszawskiej, z ramienia Komitetu Popierania Technicznych Zastosowań Spirytusu przy Polskiem Towarzystwie Chemicznem, próby

i doświadczenia nad mieszanekami spirytusowymi do celów napędowych.

Szczegółowe rezultaty tych prac, zostały opublikowane w wydanej przez wyżej wspo-

mniany Komitet, broszurze p. t. „Zagadnienie paliwa spirytusowego w Polsce“, str. 131. (Warszawa 1929, Nakładem Naczelnej Organizacji Przemysłu Gorzełń Rolniczych, ul. Czackiego 3, tamże do nabycia). W wyniku tych prób, zostało określone działanie poszczególnych składników mieszanki i ustalono kilka typów mieszanek, które na podstawie setek doświadczeń, powinny dawać najlepsze rezultaty w użyciu.

Tych kilka typów, zostało poddane szczegółowemu badaniu porównawczemu z benzyną na silnikach stacyjnych. Dokładne wyniki porównawcze można osiągnąć jedynie na dobrze urządzonego silniku stacyjnym, gdzie obciążenie i ilość obrotów mogą być utrzymane na dość stałym poziomie i mierzone zapomocą dokładnych przyrządów.

Do prób przygotowano cztery typy mieszanek na spirytusie uwodnionym i bezwodnym. Charakterystyka składu tych mieszanek jest następująca:

Typ mieszanki	Zawartość spirytusu %	Moc spirytusu
CN 1	50	94° Tr.
CTN	50	absolutny
CN 3	50	absolutny
T 1	35	absolutny

Wszystkie te mieszanki odpowiadają warunkom, stawianym przez francuski Office National de Combustibles Liquides dla mieszanek spirytusowych. Oprócz tego zbadano mieszankę tak zwaną „Polminowską“, kupioną wprost z pompy benzynowej przy ul. Kopernika. Mieszanka ta przepisowo zawiera 30% alkoholu absolutnego. Dla porównania użyto benzyny „Standard Nobel“ o c. wł. 0,725.

Próby przeprowadzono na silniku „Renault“ 4-cylindrowym o mocy około 8 KM i ilości obrotów około 1.500/min, oraz na silniku „CWS“ 4-cylindrowym, o mocy około 30 KM i ilości obrotów około 1.500/min¹⁾. Silnik „Renault“

¹⁾ Próby na silniku „Renault“ wykonano w Zakładzie Maszyn Ciepłych Politechniki Warszawskiej, zaś próby na silniku „CWS“ — w Państwowej Wytwórni Samochodów na Pradze, ul. Terespolska 34.

połączony był z prądnicą, której prąd gubiony był w oporniku elektrolitycznym, zaś silnik „CWS“ z dynamometrem systemu Frouda. Zużycie benzyny na koniagodzinę przy pełnym obciążeniu wynosiło:

dla silnika „Renault“ — 547 ccm, t. j. 397 g,
dla silnika „CWS“ — 395 ccm, t. j. 287 g

Silnik pędzono przy trzech obciążeniach ($P = 1$, $P = \frac{2}{3}$, $P = \frac{1}{3}$), utrzymując stałą liczbę obrotów. Tego rodzaju wykonywana próba daje nam najbardziej zbliżony obraz do pracy silnika w samochodzie, gdzie silnik pracuje przeważnie na obciążeniu od $P = \frac{1}{2}$ do $P = \frac{1}{3}$, osiągając maksymalną moc jedynie przy pokonywaniu większych wzniesień. Średnie wyniki z tych trzech obciążeń powinny dać najbardziej przybliżone porównanie pracy mieszanki i benzyny na szosie.

Wyniki prób.

Typ mieszanki	Oszczędność w procentach w zużyciu mieszanki w stosunku do benzyny na KM-godzinę przy			
	$P = 1$	$P = \frac{2}{3}$	$P = \frac{1}{3}$	średnio
Silnik „Renault“ 4-cylindrowy, o mocy około 8 KM				
CN 1	2,75	8,55	—	5,65
CTN	— 1,80 ¹⁾	4,40	8,48	3,70
CN 3	15,60	7,56	7,35	10,16
T 1	21,12	14,14	14,93	16,70
Silnik „CWS“ 4-cylindrowy o mocy około 30 KM				
CN 1	6,15	16,50	15,00	12,55
CTN	6,20	8,20	17,60	10,70
CN 3	7,10	8,88	13,00	9,75
T 1	9,90	8,60	10,70	10,70
Polminowska	2,77	5,37	9,29	5,70

¹⁾ t. j. większe zużycie mieszanki.

Z powyższych wyników widzimy, że umiejętnie zestawione mieszanki, zarówno na spirytusie absolutnym jak i uwodnionym, dając taki sam efekt siłowy jak benzyna, powodują mniejsze zużycie objętościowe na koniagodzinę. Silnik pędzony mieszanką daje równiejszy bieg, co się wyraża w znacznie zmniejszonym iskrzeniu prądnicy (przy próbach na silniku „Renault“), względnie cichszy bieg motoru (próby na silniku „CWS“).

Nowe pole pracy dla chemika w Polsce.

Un nouveau champ d'action pour le chimiste en Pologne.

Zygmunt KLONOWSKI.

Zapewne dlatego, że malowanie i lakierowanie są czynnościami wchodzącymi w atrybucje zakładów mechanicznych, badaniem oraz usprawnianiem różnorodnych zabiegów malarza zajął się w swoim czasie w pierwszym rzędzie inżynier mechanik. Załatwił on też niebawem to, czego z tytułu jego specjalności należało spodziewać się po nim w danym wypadku przede wszystkim, a mianowicie zastąpienia siły mięśni i pędzla mechanizmem rozprowadzającym wszelkie artykuły malarskie.

Obmyślenie i zastosowanie w praktyce natryskiwacza dla szpachtłówek, farb i lakierów nie usuwało jednak podstawowej bolączki warsztatów malarskich, która wyrażała się i po wprowadzeniu wspomnianej mechanizacji w konieczności czekania beczynnie około doby na nałożeniu każdej z poszczególnych warstw malarskich na ich wyschnięcie. Sprawa wyeliminowania tego hamującego czynnika stała się w miarę rozrostu fabryk wagonów, narzędzi rolniczych i samochodów, głównych konsumentów artykułów malarskich, oraz bardziej palącą i znalazła swe pomyslnie rozwiązanie dopiero z chwilą zajęcia się kompleksem zagadnień warsztatu malarsko-lakierniczego przez chemika. Zadanie, które ten ostatni miał do spełnienia w danym wypadku, było trudne i zawile. Dążąc do dostarczenia artykułów malarskich schnących możliwie najszybciej, nie wolno było bowiem zapominać, o konieczności utrzymania, a nawet o ile możliwe, zwiększania ich trwałości i łatwości nakładania.

Pomimo to tempo rozwoju i doskonalenia, jakie zauważa się w latach ostatnich na Zachodzie we wszystkich szczegółach, które dotyczą fabrykacji artykułów malarskich i sposobów ich użycia, daje się porównać jedynie z imponującym ogólnie postępowaniem w budowie samochodów. Na usługi różnorodnych i przeważnie daleko idących obecnie wymagań techniki rozporządzamy dziś znaczną bardzo ilością typów farb olejnych, lakierów, sykatywów, rozpuszczalników i pokostów. Można obecnie do każdego celu komplet artykułów o najwłaściwszych cechach i osiągnąć każdy prawie z góry określony wynik. Wybór najodpowiedniejszego materiału i zdecydowanie metody jego zastosowania wymagają jednak obecnie bardzo inteligentnego i indywidualnego traktowania całokształtu zagadnień malarskich w każdym poszczególnym wypadku, uwzględniania mnóstwa szczegółów napozór drugorzędnych, a przede wszystkim gruntownych specjalnych wiadomości naukowych z omawianej dziedziny. Majster

przeciętnego typu nie jest już w możności sprostać tym różnorodnym zadaniom, zwłaszcza, że również i technika nakładania materiałów malarskich oraz obchodzenie się ze świeżo pomalowaną powierzchnią ulegają stałym dalszym doskonaleniom, a żądania stawiane w stosunku do wyniku pracy malarni rosną i rosnąć muszą jeszcze czas dłuższy.

Wszystkie wspomniane okoliczności łącznie przyczyniły się do powstania zagranicą nowego typu inżyniera, specjalisty w zakresie wszelkich spraw związanych z techniką malarską. Jego to szerokiemu ujęciu sprawy i wielostronnym pomysłem zawdzięczają n. p. wytwórnie wagonów lub samochodów, że pomimo tak znacznie wzrastającej wytwórczości tych zakładów rozmiar pomieszczeń ich malarni i lakierni musiał być rozszerzony stosunkowo tylko nieznacznie, gdyż wykończalnie te przepuszczały wozy w coraz szybszym tempie bez uszczerbku dla trwałości lub wyglądu powłoki malarskiej. Nie mniejszą doniosłość posiadają nowoczesne farby i lakiery w zastosowaniu do budownictwa lub krycia niemi konstrukcyj żelaznych, a więc w wypadkach, gdy praca malarza odbywa się pod gołym niebem. Inżynier, specjalista w tej branży, organizuje malowanie fasad domów lub konstrukcyj mostowych albo zbiorników w tempie dla malarza dawnej szkoły zupełnie nieprawdopodobnym, prztem farby, których używa, nie obawiają się ani długotrwałej insolacji ani ulewnego deszczu w ciągu pierwszych godzin po ich zastosowaniu, t. j. w okresie najniebezpieczniejszym, gdy powłoka nie ustaliła się jeszcze całkowicie.

Doniosłość wszelkich czynników, które wchodzi w zakres malarstwa technicznego została już ocenioną zagranicą w całej pełni. Sprawom tym poświęca się obecnie zarówno w Ameryce, jak i na zachodzie Europy wiele czasu i drobiazgowej pracy ściśle naukowej, oraz badań o podłożu praktycznym. Świadczy o tem wznosząca we wszystkich krajach kulturalnych ilość specjalnych zakładów naukowych i instytutów badawczych, subsydjów i podniet ze strony zarówno wielkiego przemysłu jak instytucyj państwowych. Związek Niemieckich Inżynierów wyłonił przed kilku laty specjalną sekcję, której powierzono zbadanie wszelkich szczegółów dotyczących składu i stosowania artykułów malarskich. Z inicjatywy Bawarskiego Związku Politechnicznego oraz innych podobnie poważnych zrzeszeń odbył się w połowie lutego b. r. czwarty z rzędu międzynarodowy zjazd poświęcony wyłącznie malarstwu technicznemu.—

Tak poważne traktowanie zagadnień dotyczących omawianej tu dziedziny tłómaczy się w pierwszym rzędzie dążeniem do najwyższej ochrony budowli, mostów, maszyn i pojazdów przeciwko wpływowi atmosfery, oraz chęci nadania wytworom fabrycznym wyglądu najbardziej zachęcającego do kupna.

W związku z omawianym stanem rzeczy, wypada sobie życzyć, by i w Polsce zwrócił chemik bacniejszą niż dotychczas uwagę na dziedzinę wiedzy o malarstwie technicznym, przestał niedoceniać jej wagi i zrozumiał, że otworzyło się przed nim nowe pole pracy.

W wypadkach, gdy chodzi o przedsiębiorstwa zakrojone na większą skalę, kierownik malarni, dokładnie obeznany z nowoczesnym

prowadzeniem czynności w tym dziale i umiejący orientować się należycie w licznych typach różnych artykułów malarskich, ma wielkie możliwości dla popisu i widoki na ocenę swej specjalnej wiedzy. Jest ona u nas dotychczas niesłety jeszcze bardzo słabo rozpowszechnioną, pole pracy w tym kierunku przedstawia się przeto nader pociągająco.

ZUSAMMENFASSUNG.

Es wird auf die Fortschritte auf dem Gebiete der neuzeitlichen Anstrichtechnik hingewiesen, ihre Bedeutung hervorgehoben und der Chemiker in Polen aufgefordert sich für das neue Arbeitsfeld zu interessieren.

Dział sprawozdawczy.

Documentation.

3. Technologia paliwa i gazownictwo.

Technologie des matières combustibles et l'industrie gazière.

Rozróżnianie i sposób badania rodzajów węgla w koksie. — G. AGDE i SCHIMMEL. — *Feuerungstechnik XVII, 9. (1929).*

Najnowsze prace badawcze nad koksem idą zasadniczo w trzech kierunkach: 1. prace nad zdolnością reakcyjną koksu, 2. prace nad tworzeniem się koksu, oraz 3. prace nad składem produktów koksowania, a więc także nad rodzajem węgla elementarnego w koksie. W czasie odgazowania paliw stałych, tworzą się dwie grupy elementarnego węgla: grafit i węgiel bezpostaciowy. Nowsze badania wykazały, że powstaje także i trzecia odmiana węgla, tak zwany węgiel błyszczący (Glanzkohlenstoff).

Rodzaje te różnią się chemicznie odmienną szybkością spalania i ciepłem spalania. Między grubokrystalicznym grafitem a bezpostaciowym węglem z węgla drzewnego istnieją wszystkie stany przejścia, których nie można ściśle odgraniczyć i zbadać zwykłymi metodami.

Ze wszystkich odmian najlepiej znany jest grafit: (posiada gęstość $d = 2.22$, wartość kaloryczną $= 7.856 \text{ kal g}$). Według Agde i Schmitta powstał z koksu smoły, która nie wydystylowała z węgla (Teerkoks). Roth wykrył drugą odmianę grafitu, w naturalnym graficie (Cejlony, Finlandja i Ontario) $d = 2.26$, 7.832 kal g nazwany α -grafitem, w przeciwieństwie do poprzedniego β . Obie odmiany grafitu posiadają niewielką twardość. Ich mała wytrzymałość mechaniczna pochodzi stąd, że rozpadają się na pojedyncze kryształy. Mają dużą zdolność przewodzenia, są trudne do spalania. Podczas gdy węgiel bezpostaciowy bardzo łatwo można spalić zapomocą mieszaniny HNO_3 i $KClO_3$ (węgiel ten reaguje z tlenem w 175° , z CO_2 w 385°)

Agde i Schmitt znaleźli, że grafit zaczyna reagować z tlenem w 370° z CO_2 w 800° .

W rzędzie czarnych krystalicznych węgli za grafitem idzie z kolei węgiel retortowy i błyszczący. Hofmann i Röchling wykazali zapomocą röntgenoskopji, że wszystkie one posiadają budowę krystaliczną. Dużą swoją twardość zawdzięczają temu, że ich kryształy są bardzo drobne i bardzo nieregularnie poukładane.

Strefa tworzenia się grafitu retortowego leży w granicach $1200\text{—}2700^\circ$. Powstaje on przez rozkład termiczny gazotwórczych substancji węglowych, jest łatwiej reagujący niż α i β grafit (z tlenem reaguje w 320°).

Poniżej 1200° tworzy się węgiel błyszczący. Jest głęboko czarny, gdy powstaje na powierzchniach gładkich w $650\text{—}800^\circ$, metalicznie szarobłyszczący, gdy wydziela się na powierzchniach szorstkich. Powyżej 1200° węgiel błyszczący wykazuje własności grafitu retortowego, różni się przecieź od niego gęstością (1.86) i wartością kaloryczną (8.051 kal g). W niższej temperaturze tworzenia się posiada taki węgiel mniejszą gęstość, większe ciepło spalania, a więc bardziej rozwiniętą powierzchnię. W zdolności reagowania węgle błyszczące i retortowe różnią się niewiele.

Do roku 1917 sądzono, że właściwy jest podział węgla na dwie grupy: krystaliczną i bezpostaciową. Debye i Scherrer zapomocą badań röntgenologicznych wykazali, że wszystkie odmiany węgla są krystaliczne, a różnica zachodzi tylko w wielkości kryształów. Poparli te badania Kohlschütter oraz Chaney, Ray i John, pierwszy przez spalenie sadzy i grafitu, trzej ostatni zapomocą badań swoich nad adsorbcją, na podstawie której wykazali, że aktywność jest przywiązana do specjalnych rodzajów węgla, które nazwali α w przeciwieństwie do nieaktywnej formy β . Rozróżnienie tych odmian jest możliwe przez ogrzanie obu węgli do temperatury grafitowania, poczem otrzymany

z α -węglu pseudo-grafit z β -węglu normalny grafit poddaje się badaniu promieni Roentgena.

Według wymienionych autorów β -węgiel tworzy koloidalną formę grafitu.

Badania te w znacznej mierze poparł Ruff, który stwierdza, że aktywność t. j. możliwość gromadzenia ciał na powierzchni, jest uwarunkowana przez szczególny przypadek tworzenia się kompleksów drobin, a więc przez przyłączanie się absorbowanego ciała do nienasyconych ośrodków kompleksu atomowego.

W czasie ogrzewania następuje uporządkowanie atomów, aktywność znika.

Tworzenie się kryształów grafitu występuje właściwie w temperaturze 2.800° , zaczyna się w 1.200° . Węgiel, który już nie jest aktywny, a mimo wszystko jeszcze niekryształyczny, nazywa Ruff parakryształicznym. Pokrywa się on z węglem Chaneya; grafit parakryształiczny z pseudo-grafitem.

Węgłe bezpostaciowe i grafit różnią się ciepłem spalania: bezpostaciowe — 8.150 kal/g , grafit — 7.856 kal/g . Tę dużą różnicę w ciepłe spalania tłumaczy Roth dużą energią powierzchniową węgla bezpostaciowego. Roth skłonny jest również uznać dwie odmiany allotropowe.

Według Hofmanna wszystkie różnice adsorbpcji, zdolności reagowania i spalania zależą od rozdrobnienia kryształów i ich nierównomiernego ułożenia.

Twierdzenie to poparły badania mikroskopowe Ramdohra w świetle spolaryzowanym.

Z dotychczasowych metod badania nad rozróżnieniem odmian węgla w koksie, wymienić należy w pierwszym rzędzie metodę adsorbpcji dla stwierdzenia węgla bezpostaciowego. Z fizycznych metod stosuje się badanie mikroskopowe szlifów w świetle spolaryzowanym, pozwalające stwierdzić tylko wielkość kryształu.

Dla techniki palenia ważne jest takie odgazowanie materiału w czasie koksowania, aby otrzymać paliwo, zawierające w znacznej mierze węgiel bezpostaciowy.

M. Ch.

9. Technologia barwników i wielkiego przemysłu organicznego.

Technologie des colorants et de la grande industrie organique.

Otrzymywanie eteru dwumetylowego. — DELCO LIGHT Co. — Pat. franc. 641.580.

Mieszaninę CO i H_2 (np. w stosunku drob. $1 CO:2 H_2$) przepuszcza się pod wysokim ciśnieniem nad katalizatorami dwójakiego typu: czynnikiem („A”), oddziaływującym korzystnie na przebieg reakcji uwodornienia i czynnikiem („B”), ułatwiającym reakcję odszczepienia wody. Temperaturę katalizatora „A” utrzymuje się wyżej (np. 500°) niż temp. katalizatora „B” (np. 300°). Eter dwumetylowy tworzy się według równania: $2 CO + 3 H_2 = (CH_3)_2O + H_2O$. Produkt reakcji rozpuszcza

się w wodzie pod ciśnieniem, po zredukowaniu jednak ciśnienia wydziela się z roztworu. Ubocznie powstaje przy tej reakcji metanol. Jako katalizatory typu „A” można stosować ZnO , Cu zredukowaną, sole Cr , jako czynniki katalityczne typu „B” tlenki $Al(OH)_3$, TiO_2 , ThO_2 i żel krzemionkowy. Należy unikać w katalizatorach obecności Fe . K. D.

Otrzymywanie acetonu. — HOLZVERKOHLUNGS-INDUSTRIE A. G. — Pat. franc. 642.111.

Acetylen i wodę (w postaci pary) poddaje się wzajemnemu działaniu w wysokiej temperaturze, w obecności katalizatorów. Katalizatory zasadnicze, np. połączenia tlenowe (Fe) stosuje się w kombinacji z katalizatorami pomocniczymi, potęgującymi lub przedłużającymi działanie katalizatorów głównych, np. metalami, zwłaszcza Fe , albo tlenkami jak MnO , Al_2O_3 , albo węglanami np. $BaCO_3$, $ZnCO_3$. Korzystnym jest szczególnie zastosowanie żarzewiałych strużyn Fe jako katalizatora oraz zachowanie stosunku czynników reagujących: 1 cz. acetyleny na 4 cz. (najwyżej 11 cz.) wody i utrzymywanie temperatury w granicach $400-500^{\circ}$. K. D.

Otrzymywanie kwasu octowego. — H. DREYFUSS. — Pat. franc. 637.763.

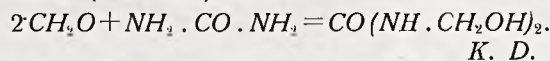
Mieszaninę par alkoholu metylowego i CO wprowadza się w reakcję w obecności katalizatorów takich jak np. kwasu fosforowego, kwaśnych fosforanów, kwasu borowego, arsenowego, kwasu fosfomolibdenowego, i t. p. w $300-400^{\circ}$ i ciśnieniu do 300 atm . Reakcja zachodzi według równania: $CH_3OH + CO = CH_3CO_2H$.

Zamiast alkoholu metylowego można stosować jego pochodne (etry, estry). Można również posługiwać się CH_3OH , tworzącym się bezpośrednio działaniem $CO + H_2$ w obecności katalizatorów i po wytworzeniu poddawać go dalszemu działaniu CO w celu przemiany na kwas octowy. Można z drugiej strony wprowadzać CO do reakcji w postaci surowej np. gazu wodnego, świetlnego, koksowego i t. d.

Przykład: CO przepuszcza się w temp. $60-80^{\circ}$ pod ciśnieniem $100-180 \text{ atm}$ przez warstwę alkoholu metylowego o zawartości $5-20\%$ wody, poczem mieszaninę gazu i pary alkoholu przeprowadza się przez komorę ($300-400^{\circ}$), wypełnioną masą kontaktową w postaci koksu lub grafitu, impregnowanego roztworem kwasu fosforowego i kwaśnego fosforanu glinowego. Po skondensowaniu par wytworzonego kwasu octowego składniki niezmiennione (CO i CH_3OH) wprowadza się ponownie w reakcję. Inny przykład: Mieszaninę CO i H_2 przepędza się nad masą katalityczną (ZnO) w $300-400^{\circ}$ pod ciśnieniem $150-200 \text{ atm}$ i wytworzony w pierwszej fazie procesu CH_3OH wprowadza się w reakcję z niezmiennionym CO według metody opisanej w przykładzie 1-szym. — Kwas octowy otrzymany oczyszcza się przez frakcjonowaną dystylację, wytworzony zaś ubocznie octan metylu zmydla się działaniem wody i kwasu fosforowego lub siarkowego. K. D.

Otrzymywanie metylolomocznika. — G. WALTER. — Pat. ang. 284.272.

Równe części wag. aldehydu mrówkowego, mocznika albo tiomocznika lub ich pochodnych rozpuszcza się w obecności małych ilości alkaliów w organicznym rozczynniku (alkoholu metylowym, etylowym lub benzylowym). Po wielogodzinnym staniu masy reagującej otrzymuje się produkt reakcji: dwumetylo-mocznik, produkt krystaliczny (t. t. 126°). Stosując oba czynniki reagujące w stosunku 1 cz. CH_2O na 2 cz. mocznika uzyskuje się metylolomocznik (t. t. 111°).



Otrzymywanie kwasów jednonakarbonowych z cukrów typu aldoz. — FABR. CHEM. SANDOZ & CO. — Pat. ang. 289.280, pat. franc. 635.603, pat. niem. 461.310.

Cukry utlenia się w alkalicznym roztworze działaniem podchlorynów w obecności małych ilości odpowiednich dla tego celu połączeń *Br* lub *J*. Przemiana zachodzi z bardzo dobrą wydajnością i bez rozbudowy, przyczem tworzą się kwasy jednonakarbonowe. Ilość wziętego do reakcji *Br* lub *J*, w postaci np. ich soli, nie dochodzi do $\frac{1}{10}$ równoważnika wziętego do utlenienia podchlorynu. Np. roztwór glikozy zadaje się mlekiem wapiennym, następnie małą ilością *NaBr*, poczem wprowadza się przy ciągłym mieszaniu chlor gazowy. Temperatura reakcji 15°. Po zupełnym zużyciu czynnika utleniającego (próba na papierku jodoskrobiowym) strąca się *Ca* roztworem Na_2SO_4 i otrzymany roztwór glikonianu sodowego podparowuje się. W celu otrzymania wolnego kwasu glikonowego zadaje się roztwór odpowiednią ilością *HCl*, podparowuje się do gęstości syropu, oddziela wydzielony osad *NaCl* przez centryfugowanie. Kwas glikonowy, otrzymany w ten sposób można oczyścić jeszcze dokładniej, przeprowadzając ponownie przez sól *Ca*. Do utlenienia można użyć również innych podchlorynów zamiast wapniowego, np. *KOCl*, *Mg(OCl)_2*, i tp. w obecności *Br* lub *J* i wodzianów: $Ca(OH)_2$, $Mg(OH)_2$. W podobny sposób jak glikoza, dadzą się utleniać inne cukry np. galaktoza (na kwas galaktonowy), cukier mlekowy (na kwas laktobionowy), maltoza (na kwas maltobionowy) i t p.

K. D.

Otrzymywanie aldehydu mrówkowego, etylenu i wyższych węglowodorów z metanu. — H. SPINDLER. — Pat. franc. 637.050.

Mieszaninę gazów: metanu i tlenu ogrzewa się pod wysokim ciśn. w obecności *Cu* w postaci siatki (gazy). CH_2O , tworzący się można dalej wprowadzać w reakcję z CH_4 , przyczem uzyskuje się etylen. Jako czynniki katalityczne przy tym procesie mogą służyć metale: *Fe*, *Ni*, *Co*, *Cu*, *Cr*, *V*, *Ce*, *Pt*, *Pd* lub ich połączenia w około 500° i pod ciśnieniem do 1000 atm. Z etylenu znów przez ogrzewanie pod ciśnieniem w obecności $ZnCl_2$ otrzymuje się wyższe węglowodory alifatyczne (np. C_6H_{14} , C_8H_{18}) lub cykliczne.

K. D.

Otrzymywanie łatwo lotnych węglowodorów. — W. GESSMANN i E. W. SHALDERS. — Pat. franc. 636.568.

Mieszaninę acetyleny i gazu wodnego (w stosunku 1:10) przepędza się nad masą kontaktową, złożoną ze sproszkowanej miedzi elektrolitycznej i wodzianu alkalicznego, którą poprzednio naświetlono promieniami ultrafioletowymi. Aparat ogrzewa się do temp. 70—80°. Naświetlanie masy i wprowadzanie gazów w reakcję odbywa się na przemian.

K. D.

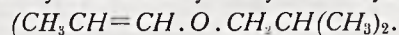
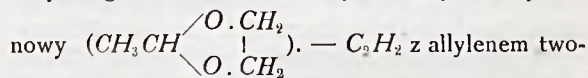
Otrzymywanie kwasu octowego z acetyleny. — J. KÁRPÁTHY i M. HUBSCH. — Pat. ang. 287.135.

Acetylen wprowadza się w reakcję z wodą i tlenem w 35—40° w obecności $HgSO_4$ i innych soli *Hg*, oraz produktów otrzymanych z surowców, zawierających celulozę (np. opiłków drzewnych, trocin, słomy i tp.), które wprzód ogrzewa się pod ciśnieniem w atmosferze azotu z wodą (parą przegrzaną). Wodę, potrzebną do reakcji, wprowadza się w postaci rozcieńzonego kwasu octowego (fermentacyjnego).

K. D.

Otrzymywanie produktów pochodnych przyłączeniowych węglowodorów nienasyconych. — VER. f. CHEM. IND. A. — Pat. am. 1.669.384.

Węglowodory nienasycone wprowadza się w mieszaninę katalizatorów metalicznych lub niemetalicznych (płynnych) równocześnie z substancją podlegającą addycji. Np. rozpuszcza się HgO w rozcieńczonym H_2SO_4 i przez roztwór przepuszcza się etylen i parę wodną. Jako produkt reakcji otrzymuje się kwas octowy. Inny przykład: Mieszaninę HgO i octu lodowego ogrzewa się do 135° i w roztwór wprowadza się mieszaninę C_2H_2 oraz par bezwodnego kwasu octowego. Produkt reakcji: octan etylidenu $CH_3CH(O \cdot COCH_3)_2$. — Mieszaninę glikolu i C_2H_2 wprowadza się w mieszaninę H_2SO_4 , $HgSO_4$ i etylenoglikolu. Produkt reakcji: eter etyleno-etylidenu



K. D.

Otrzymywanie kwasu i aldehydu octowego. — J. GOLDSCHMIDT. — Pat. am. 1.669.447.

Mieszaninę alkoholu etylowego i powietrza przepuszcza się nad metalicznym *Ag* jako katalizatorem w 380—440°. Ciepło wytworzonych produktów reakcji wyzyskuje się dla ogrzania gazów, które wprowadza się w reakcję.

K. D.

Otrzymywanie węglowodorów nienasyconych. — I. G. FARBENINDUSTRIE A. G. — Pat. franc. 637.410.

Pary przetworów naftowych (benzyny, oleje mineralne, produkty uwodornienia węgla, przepędza się pod zwyczajnym lub zmniejszonym ciśnieniem nad rozgrzanymi do wyższej temperatury ka-

talizatorami, np. aktywnym węglem, aktywnym kwasem krzemowym, solami *Fe* lub *Zn* kwasów huminowych i t.p. Otrzymane produkty (węglowodory nienasycone) mogą służyć do otrzymywania, przez ich polimeryzację, materiałów w rodzaju kauczuku. Np. z pentanu otrzymuje się amylen i t.p.

K. D.

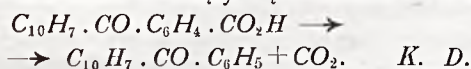
Otrzymywanie kwasu cytrynowego. — DISTILLERS Co. LTD. — Pat. ang. 287.604.

Zaciera owoców, dekstryny drzewnej, gum i podobnych materiałów poddaje się działaniu enzymów, zawartych w łupkach cytryn, w 25—35° w obecności katalizatorów, aktywatorów tlenu.

K. D.

Otrzymywanie fenyl- α -naftyloketonu (benzoilonaftalinu):

Sól *Ca* kwasu α -naftoilbenzoesowego ogrzewa się do 300—330° z $Ca(OH)_2$, oddystylowując pod zmniejszonym ciśnieniem tworzący się α -benzoilo naftalin.



Otrzymywanie bezwodników kwasów alifatycznych np. bezwodnika kwasu octowego. — H. DREYFUSS. — Pat. ang. 289.972.

Pary kwasów przepuszcza się najpierw przez rurę z *Cu* lub glinki ogniotrwałej w 800—1000°, następnie w 150—200° nad czynnikami, wiążącymi wodę np. $NaHSO_4$, H_3PO_4 , $ZnCl_2$, $CaCl_2$, $Na_2S_2O_7$ i t.p.

K. D.

Otrzymywanie cukru gronowego ze skrobi. — INT. PAT. DEVELOPMENT Co. — Pat. am. 1.668.308.

Na wodny roztwór skrobi o 13—20° *Bé* działa się *HCl* pod ciśnieniem. Produkt reakcji zobojętnia się do $P_H=4,5-4,8$, poczem sączy się i powtórnie hydrolizuje za pomocą *HCl*.

K. D.

Otrzymywanie dekstrozy ze skrobi. — CORN PROD. REFINING Co. — Pat. franc. 638.956.

Skrobę w zaciera wodnym poddaje się działaniu rozcieńzonego *HCl* pod ciśnieniem 2,8—3 *atm* tak długo, aż wytworzy się około 40—42% cukru gronowego, poczem roztwór zobojętnia się za pomocą sody do $P_H=4,5-4,8$.

Po odsączeniu wydzielonego osadu (ciała koloidalne, proteiny) i przepuszczeniu przez filtry absorbcyjne (węgiel kostny lub drzewny) przesącz zobojętnia się dalej do $P_H=5,5-6,5$, podparowuje (aż do 24—30° *Bé*) i ponownie sączy przez węgiel. Po rozcieńczeniu wodą zakwasza się powtórnie i poddaje dalszej hydrolizie, poczem czyści się węglem, zobojętnia, sączy i podgęszcza do krystalizacji. Przez obecność czynników absorbujących (węgiel zwierzęcego lub roślinnego) w toku hydrolizy skrobi można zapobiec procesom kondensacji i polimeryzacji tworzącej się dekstrozy.

K. D.

Otrzymywanie eterów pochodnych celulozy, skrobi i t.p. połączeń. — I. G. FARBENINDUSTRIE A. G. — Pat. franc. 640.174.

Na alkalicelulozę w stanie wilgotnym działa się czynnikami alkylującymi w stanie gazowym pod

ciśnieniem. Np. 1) Bawełnę moczy się w 35%-wym *NaOH* i po sprasowaniu oraz wytrzymaniu w spokoju przez 5 dni (dla dojrzenia), przepuszcza się nad otrzymanym produktem chlorek etylu przy 125—130°. Otrzymuje się produkt rozpuszczalny częściowo w wodzie, częściowo w mieszaninie alkoholu i benzolu. Produkt ten moczy się ponownie w *NaOH* i po sprasowaniu poddaje się powtórnie działaniu C_2H_5Cl pod zmniejszonym ciśn. — 2) Celulozę, namoczoną w 50%-wym *NaOH*, ogrzewa się (po sprasowaniu i rozdrobnieniu) z CH_3Cl do 70° pod ciśnieniem 6—8 *atm*. Produkt otrzymany rozpuszcza się w wodzie, occie lod. lub estrach kwasów organicznych. Metyloceluloza strąca się z roztworów wodnych przez ogrzewanie. W podobny sposób można otrzymać również inne etery pochodne celulozy; np. działaniem $C_2H_5Cl_2$ otrzymuje się t. zw. etylenocelulozę, produkt nierozpuszczalny w wodzie, rozpuszczalny w occie, kwasie mrówkowym, mieszaninach alkoholi, benzolu i tp.

K. D.

Otrzymywanie bezwodników kwasowych np. kwasu octowego i pochodnych. — I. G. FARBENINDUSTRIE A. G. — Pat. ang. 289.959.

Wolne kwasy organiczne poddaje się działaniu chlorków *Ti*, *Si* lub *Sn* jako czynników katalizujących działanie chloru. Wytworzonym chlorkiem kwasowym działa się na sól odpowiedniego kwasu organicznego. Np. kwas octowy lodowy miesza się w zamkniętych naczyniach z bezwodnym octanem sodu i $SiCl_4$ w zwyczajnej temperaturze. Reakcja zachodzi z podniesieniem temperatury i ciśnienia. Po ukończeniu działania oddystylowuje się utworzony bezwodnik kwasu octowego. Wydajność 98%. — Zamiast $SiCl_4$ można stosować $TiCl_4$ lub $SnCl_4$.

K. D.

Otrzymywanie kwasów sulfonowych aromatycznych z grupami alkylolemi w rdzeniu. — I. G. FARBENINDUSTRIE A. G. — Pat. holend. 43.804.

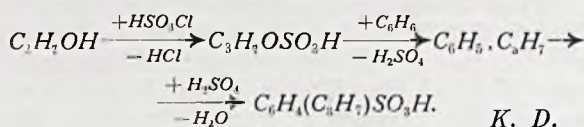
Węglowodory aromatyczne w mieszaninie z alkoholami alifatycznymi poddaje się działaniu czynników sulfonujących w obecności połączeń fosforowych np. H_3PO_4 , PCl_5 , $POCl_3$. W ten sposób otrzymuje się produkty o jaśniejszym niż zwykle zabarwieniu. Np. w mieszaninę naftalinu, alkoholu i kwasu fosforowego (d. 1,7) wprowadza się w temp. 60—70° oleum, poczem ogrzewa się masę reagującą przez 2—3 godzin do 140° aż do osiągnięcia zupełnej rozpuszczalności produktu reakcji w wodzie. Otrzymany kwas etylonaftalinosulfonowy przedstawia substancję barwy jasnożółtej.

K. D.

Otrzymywanie połączeń aromatycznych, zawierających w rdzeniu grupy alkylove, arylo-alkylove lub cyklo-alkylove. — GRASSELLI DYE-STUFFS CORP. — Pat. am. 1.670.505.

Węglowodory aromatyczne jak np. benzol, toluol, ksyloł, naftalin, antracen i homologiczne ich pochodne oraz fenole, naftole, dalej zasady pyridynowe i chinolinowe poddaje się działaniu estrów alkylo- lub aralkylo-siarkowych, kwasu siarkowego i alkoholi alifatycznych, zawierających zwłaszcza co najmniej 3 atomy *C* w łańcuchu drobinowym lub

alkoholi hydroaromatycznych. Działanie zachodzi w obecności czynników ułatwiających kondensację jak np. H_2SO_4 . W razie zastosowania nadmiaru H_2SO_4 lub innych czynników sulfonujących otrzymuje się pochodne sulfonowe produktów kondensacji. — Przykłady: 1) Alkohol n-butyłowy przeprowadza się działaniem kwasu chlorosulfonowego w kwas n-butylosiarkowy, poczem, zadawszy ten produkt naftalinem, podgrzewa się mieszaninę zwolna najpierw do 60° — 70° , potem po kilku godzinach do 95° , aż do osiągnięcia zupełnej rozpuszczalności produktu reakcji w wodzie. Produkt otrzymany zobojętnia się za pomocą alkali albo za pomocą $Ca(OH)_2$. — 2) Kwas izopropylsiarkowy, otrzymany działaniem H_2SO_4 na alkohol izopropylowy, wprowadza się przy około 20° do benzolu i miesza się przez kilka dni. Produkt reakcji, oczyszczony przez przemycie wodą, dystalację i t. d. przedstawia ciało oleiste, prawdopodobnie mieszaninę izopropylbenzoli. Jeśli mieszaninę benzolu i kwasu izopropylsiarkowego podda się działaniu kwasu siarkowego w nadmiarze w podwyższonej temperaturze (40° — 45°) to jako produkt reakcji otrzyma się kwas izopropylbenzolosulfonowy.



Otrzymywanie środków zwilżających. — H. T. BÖHME. — Pat. ang. 290.256.

Oleje, tłuszcze lub wolne kwasy tłuszczowe poddaje się działaniu H_2SO_4 w obecności organicznych lub nieorganicznych bezwodników lub chlorków kwasowych, w obniżonej temperaturze. K. D.

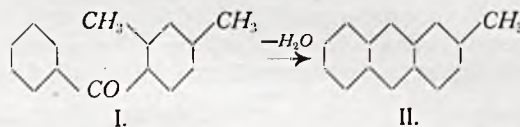
Otrzymywanie produktów rozkładu połączeń organicznych. — I. G. FARBENINDUSTRIE A. G. — Pat. ang. 268.775.

Połączenie organiczne wprowadza się w wyższej temperaturze w zetknięciu z katalizatorami, ułatwiającymi odszczepienie tlenu, w ewentualnej obecności pary wodnej, w obecności dalej tlenu lub czynników tlen odszczepiających i katalizatorów tlenowych. — Np. pary naftaliny w mieszaninie z powietrzem przepuszcza się w około 400° nad masą kontaktową, złożoną z tlenków CdO , ZnO , Al_2O_3 . Jako produkty reakcji otrzymuje się benzol, kwas maleinowy obok benzochinonu. K. D.

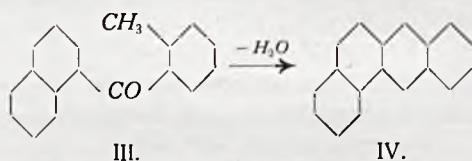
Otrzymywanie węglowodorów cyklicznych. — I. G. FARBENINDUSTRIE A. G. — Pat. ang. 251.270 i 253.911, pat. szwajc. 122.062—124.264.

Pary ketonów aromatycznych lub ketonów mieszanych, alifatyczno-aromatycznych oraz ich pochodnych, wogóle połączeń, zawierających grupy CO lub CH_2 w położeniu orto do grupy CO , przepędza się, w obecności ewentualnie katalizatorów, nad materiałami bardzo silnie porowatymi np. węglem aktywnym, Al_2O_3 lub SiO_2 -żelem. Korzystnym jest rozcieńczanie par ketonów powietrzem i obecność innych czynników katalitycznych np. Cu , Fe , Ce i ich soli,

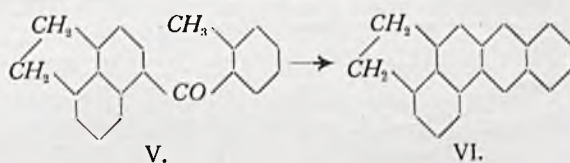
zmniejszenie lub zwiększenie ciśnienia. Zachodzą reakcje zamknięć pierścieniowych 5-cio lub 6-cio członowych. Ketony, służące za materiał podstawowy do tych reakcji, otrzymuje się działaniem odpowiednich chlorków kwasowych na węglowodory aromatyczne w obecności $AlCl_3$. — Przykłady: W rozgrzaną do 380 — 400° rurę miedzianą, wypełnioną węglem aktywnym, wkrapla się benzoilom-ksylol. W odbieralniku kondensuje się masa krystalicznego 2-metyloantracenu (I—II).



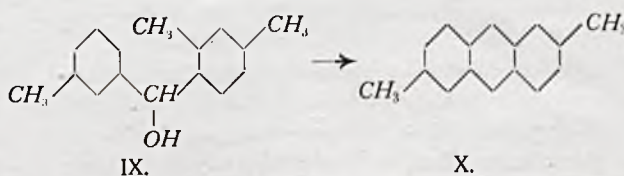
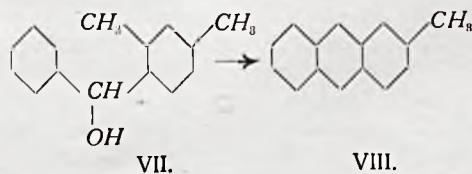
Przepędzając pary o-toluylo-naftaliny (III) przez rozgrzaną do 420° rurę żelazną nad masą kontaktową, złożoną z Al_2O_3 , otrzymuje się jako produkt reakcji naftantracenu (IV):



Z o-toluyloacenaftenu (V), przepuszczanego nad koloidalnym kwasem krzemowym („silica-gel“) w 380° , otrzymuje się 4-5-naftoacenaften (VI), produkt, nadający się do syntezy barwników kadziowych.



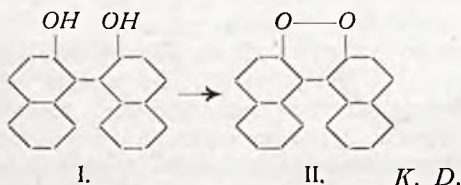
Obok ketonów można do reakcji tych pirogenicznych używać również alkoholi, eterów, estrów alifatyczno-aromatycznych i pochodnych dwuarylo-metanowych. Szczególnie pożądaną jest domieszka powietrza lub par połączeń nitrowych do par produktów, podlegających dehydrogenacji. Np. z m-ksylilo-fenylkarbinolu (VII), przepędzanego z powietrzem przez rurę z Cu nad aktywnym węglem w 360 — 380° , otrzymuje się 2-metyloantracenu (VIII). Z 2-4-5'-trójmetylobenzohydrołu (IX) tworzy się w tych warunkach 2-6-dwumetyloantracenu (X).



K. D.

Otrzymywanie dwutlenku dwunaftylu. — KALLE & Co A. G. — Pat. niem. 462.152.

2-2'-dwooksy-1-1'-dwunaftyl (β - β -dwunaftol) ogrzewa się z nadtlenkami metali w obecności środków rozcieńczających. Np. 2-2'-dwooksy-1-1'-dwunaftyl (I) rozpuszczony w nitrobenzolu zadaje się przy około 200° 86%-wym MnO_2 . Po 1-godzinnym ogrzewaniu krystalizuje z oziębionego roztworu dwutlenek dwunaftylu (II) w postaci żółtych blaszek.



Utlenianie katalityczne antracenu do antrachinonu. — SELDEN Co. — Pat. am. 1.685.635.

Pary antracenu, zmieszane z gazem, zawierającym tlen, np. powietrzem, przepędza się przy podwyższonej temperaturze (360—380°) nad masą katalityczną, złożoną z zeolitu i aktywnego pierwiastka np. V lub Fe , w postaci związanej chemicznie z zeolitem. Jako produkt reakcji otrzymuje się antrachinon zupełnie wolny od przymieszki bezwodnika ftalowego lub kwasu maleinowego. K. D.

Otrzymywanie pochodnych chlorowania 1-amino-2-4-dwumetylobenzenu. — I. G. FARBENINDUSTRIE A. G. — Pat. ang. 278.729, pat. franc. 641.498.

Na 1-amino-2-4-dwumetylobenzen (m-ksylidynę) rozpuszczony w zgęszczonym H_2SO_4 działa się 1 lub 2 drob. chloru, przyczem koncentracja (ilość H_2SO_4) może być tak dobrana, że tworzący się 3-5-dwuchloro-1-amino-2-4-dwumetylobenzen wydziela się w postaci siarczanu. — Np. w roztworze 1-amino-2-4-dwumetylobenzenu (1 drob.) w surowym zgęszczonym H_2SO_4 i w obecności małej ilości $FeCl_2$ wprowadza się, przy silnym oziębianiu, Cl_2 (1 drob.), poczem masę wylewa się na lód. Jako produkty reakcji otrzymuje się 5-chloro-1-amino-2-4-dwumetylobenzen obok 3-chloro-1-amino-2-4-dwumetylobenzenu K. D.

15. Diversa.

Henryk WDOVISZEWSKI.

POSTĘPY CHEMII ANALITYCZNEJ W R. 1927.

Antymon. W celu jodometrycznego określenia pięciowartościowego antymonu lub arsenu, operuje P. E. Winkler¹⁾ w ten sposób, że jod wydziela przy gotowaniu i równoczesne przepuszczenie kwasu węglowego. Pozostały ilościowo trójwartościowy antymon lub arsen, miareczkuje się jodem w roztworze dwuwęglanowym. P. E. Winkler twierdzi, że jeżeli nie wydali się jodu powstałego przez utle-

nienie jodku potasu, to miareczkowanie tiosiarczanem daje wartości niedokładne wskutek działania tlenu powietrza.

E. Ee grive²⁾ zbadał szereg barwników ksantonowych, doszukując się zdatności tych barwników w jakościowym wykryciu antymonu. Przy tej sposobności przekonał się, że roztwór 0,05 g rodaniny B w 500 cm^3 wody jest odczynnikiem bardzo dobrym na pięciowartościowy antymon.

Otrzymane w biegu analizy jakościowej siarczki arsenu, antymonu i cyny, rozpuszczał Ee grive w zgęszczonym kwasie solnym. Rozczyn ten, odparowany w celu zamiany antymonu trójwartościowego na pięciowartościowy, zaprawiony był bardzo małą ilością azotynu sodowego lub potasowego i silnie wyklócony. Autor przekonał się, że kropla takiego roztworu, dodana do 5 cm^3 wyżej przytoczonego odczynnika, wywołała błyski fioletowe do fioletowobłękitnych w różowo-czerwonym lub żółto-czerwono-fluoryzującym płynie reakcyjnym, dowodząc obecności bardzo małych ilości antymonu. 0,00005 mg antymonu w jednej kropli, obok 124000 krotniej ilości cyny czterowartościowej i małych ilości trójwartościowego żelaza, wykazują wyraźną reakcję. Chlorki rtęci, złota, talu, bizmutu oraz molibdeniany i wolframiany, pokazują tę samą reakcję. Szczególniej reakcja na wolfram jest nadzwyczaj czuła³⁾.

W analizie antymonianów alkali, wykonują G. Janouder i W. Brüll³⁾ oddzielenie antymonu od alkaliów za pomocą dystylacji w prądzie kwasu solnego. Podczas takiego ogrzewania ulatnia się antymon jako trój- lub pięciochlorek, podczas gdy chlorki zasad pozostają i mogą być określone w zwykły sposób. Antymon zatrzymany w odpowiednim odbieralniku, po wykonanej redukcji, miareczkuje się nadmanganianem potasu.

Zdaniem wymienionych chemików antymon można określić w ilościach od kilku miligramów, drogą objętościową za pomocą bromianu (roztwór 0,005 n) z dokładnością 0,001 do 0,002%. Jako wskaźnika używają oni metyloranżu lub też stosują miareczkowanie potencjometryczne.

H. Brin tzi nger i F. Rod is⁴⁾ publikują potencjometryczną metodę oddzielenia antymonu od cyny.

Jeżeli do gorącego, silnie kwasem solnym zakwaszonego roztworu antymonu pięciowartościowego i czterowartościowej cyny, w obecności dużych ilości $CaCl_2$, dopuszcza się roztworu chlorku chromu(^{VI}), to po skończonej reakcji otrzymuje się z Sb^V Sb^{III} przyczem skok potencjalny wynosi 600 milivolt na 0,1 cm^3 roztworu miareczkowego. W trakcie dalszego miareczkowania, ma miejsce mały skok potencjalny, wynoszący około 50 milivolt na 0,1 cm^3 , a to w chwili, gdy cyna została ilościowo zredukowana do Sn'' . Dodawanie płynu miareczkowego musi odbywać się powoli, szczególnie zaś każdy skok należy cierpliwie przeczekać. Z tego powodu określenie pochłania 40 minut czasu.

¹⁾ Z. anal. Chem. 70, 400 (1927).

²⁾ Z. anal. Chem. 70, (1927).

³⁾ Liebig. Ann. 453, 332.

⁴⁾ Z. anorg. u. allgem. Chem. 166, 53 (1927).

¹⁾ Helvetica Chim. Acta 10, 837 (1927).

Antymon sam może być miareczkowany solą chromową, natomiast cyna wymaga konieczności obecności antymonu. Rozumie się, że miareczkowanie musi być wykonywane w atmosferze obojętnej kwasu węglowego, po odpowietrzeniu płynu miareczkowanego, przez gotowanie i wprowadzenie kwasu węglowego.

W celu oddzielenia i określenia arsenu, antymonu i cyny, skombinowali A. Schleicher i L. Toussaint¹⁾ sposób polegający na znanej dystylacji arsenu i znanej elektrolizie antymonu i cyny. W wykonaniu tego sposobu, posługują się oni w dystylacji arsenu metodą L. Moser'a i J. Ehrlich'a²⁾, w której trójchlorek arsenu w temperaturze kąpieli wodnej, przechodzi z prądem powietrza. Proces wykonuje się tak: twarde sole trzech kwasów metalicznych, przenosi się do kolby dystylacyjnej za pomocą 50 cm³ zgęszczonego kwasu solnego i dodaje 2—3 g siarczanu hydrazyny oraz 1,5 g bromku potasu. Podczas dystylacji przepuszcza się dość szybki prąd powietrza, przyczem w odstępach 40 minutowych dodaje się nieco kwasu solnego zgęszczonego. Zebrany w chłodzonym odbiorniku trójchlorek arsenu, miareczkuje się wprost n/10 roztworem bromianu potasu lub sodu. Reszta pozostała po dystylacji, w całości lub rozdzielona na części, służy do wykonania elektrolizy metodą Fischer'a³⁾, przyczem potencjał katodowy wynosi 0,28 do 35 V siłą prądu 1,0 do 0,5 A, temperatura 60—70° przy 800 do 1000 obrotów. W ciągu minuty osadza się 0,2 g antymonu. Cyna osadza się dopiero przy potencjale katodowym 0,6 V, a osadzanie to odbywa się na katodzie powleczonej poprzednio antymonem. To też najlepiej jest postępować w ten sposób, że po osadzeniu antymonu, wyjmuje się katodę z elektrolitu, obmywa ją, suszy i waży a następnie, wstawia się ją powtórnie w odpowiednio rozcieńczony elektrolit w celu osadzenia cyny siłą prądu 1,0 do 1,5 A w ciągu 25 minut bez względu na potencjał katodowy. Pojedyncze określenia i cały przebieg pracy wymagają krótkiego stosunkowo czasu.

Arsen. M. Delavill i J. Balin⁴⁾ określają małe ilości arsenu w następujący sposób: 5 cm³ roztworu zawierającego arsen, zaprawiają odczynnikiem Bougaulta złożonym tak: 20 g fosforanu sodu rozpuszcza się w 20 cm³ wody, dodaje 200 cm³ czystego kwasu solnego i sączy przez watę od wydzielonego krystalicznego chlorku sodu. Z odczynnikiem Bougaulta ogrzewa się 30 minut w kąpeli wodnej a po ochłodzeniu, porównuje z roztworem normalnym, nastawionym tak samo ze znaną jednak ilością arsenu. Sposób ten pozwala określić 0,0005 mg As₂O₃ w 1 cm³ płynu.

Azot. V. N. Morris⁵⁾ przekonał się, że zśród płynów proponowanych do pochłaniania azotu, w celu określenia go, trzeba uważać za najodpo-

wiedniejszy do tego celu rozczytny siarczynu sodu, chlorku i siarczanu żelazawego. Do analiz mieszanin gazowych, zawierających dużo tlenu azotu, nadaje się przedewszystkiem zgęszczony roztwór chlorku żelazowego, natomiast mieszaniny gazowe z małą zawartością tlenu azotu, najlepiej jest pochłaniać w roztworach siarczynu sodu.

A. Pinkus i J. Jakobi¹⁾, przysli do wniosku na podstawie badań, że sposób nitrometryczny określenia kwasu azotowego, podany przez Davis-Lunge'go, z powodu rozmaitych źródeł błędów, dopiero po wprowadzeniu odpowiednich poprawek, może dać dobre wyniki. Do błędów w metodzie zaliczają autorzy, rozpuszczalność tlenków azotu w kwasie siarkowym, okluzję spowodowaną konsystencją masy reakcyjnej, a także działanie mieszaniny siarczanu rtęci ze zgęszczonym kwasem siarkowym, na tlenek azotu.

Wielkość popełnianego błędu zależy nie tylko od ilości naważonej substancji, lecz również od objętości i zgęszczenia kwasu siarkowego, który musi być zawsze mniej niż 90%. Wreszcie ma także znaczenie i to, że kwas siarkowy musi być w każdym badaniu, do warunków tego badania doświadczalnie dostosowany.

C. J. Nieuvenburg i G. P. de Groot²⁾ używają zamiast drogiego stopu Devard'a ostrużyn glinowych, których aktywność wywołują przez dodanie miedzi do glinu.

Bar. F. Guyon³⁾ zauważył, że koniec miareczkowania jonów baru za pomocą chromianu potasu, może być wykonany w roztworze kwasu octowego za pomocą azotanu srebra. W chwili, gdy jony baru zostały całkowicie wytracone, zjawia się brunatnoczerwony osad chromianu srebra.

Beryl. Osadzanie berylu amonjakiem i określenie go jako wodzianu, daje podług L. Mosera i J. Singera⁴⁾ zbyt małe wyniki. Autorzy polecają następujące trzy nowe, wagowe metody, a mianowicie: 1) hydrolizę z azotynem amonu i ważenie w formie tlenku berylu, 2) osadzenie tanią i ważenie jako tlenek i wreszcie, 3) osadzenie w formie fosforanu amonowo-berylowego i ważenie jako pirofosforan berylu.

W pewnych warunkach beryl może być oddzielony kwasem garbnikowym od żelaza, chromu, tytanu, cyrkonu wolframu i wanadu.

Bizmut. W. Strecker i A. Herrmann⁵⁾ osadzają bizmut jako fosforan i miareczkują w określonej części odsącza, nadmiar fosforanu roztworem srebra, podług Volhard'a. Osiągnięta tym sposobem dokładność wynosi średnio 0,3%. Prace badawcze, które zmierzały do tego, by osadzony podług G. Luffa⁶⁾ tlenochlorek bizmutu, rozpuścić w kwasie azotowym i miareczkować chlor sposobem Volhard'a, dały również dokładność zupełnie wystar-

¹⁾ Z. anal. allgem. Chem. **159**, 319.

²⁾ Ber. **55**, 437 (1922).

³⁾ Fischer i Schleicher „Elektroanalytische Schnellmethoden“ 2 wyd. 91—97.

⁴⁾ Bull. soc. chim. biol. **9**, 91.

⁵⁾ J. Am. Chem. soc. **49**, 979.

¹⁾ Bull. soc. chim. Belg. **136**, 448.

²⁾ Chem. Weekblad. **24**, 202.

³⁾ Bull. soc. chim. **41**, 99.

⁴⁾ Monatsh. **48**, 673 (1927).

⁵⁾ Z. anal. Chem. **72**, 5 (1927).

⁶⁾ Z. anal. Chem. **63**, 330 (1923).

czającą. Za to badania nad osadzeniem bizmutu nadmiarem chlorku sodu i odwrotnym miareczkowaniem nadmiaru chlorku, nie doprowadziły do pożądaných wyników.

Dalsza możliwość określania bizmutu wyłania się z zachowania elementarnego bizmutu wobec rozczyńców soli żelazowych, w których bizmut rozpuszcza się, powodując równocześnie redukcję na sól żelazawą. Tę ostatnią określa się w sposób znany, miareczkowaniem nadmanganianem potasu.

Wspomniani wyżej W. Strecker i A. Herrmann osiągają redukcję jonów bizmutu na metal za pomocą ostrużyn magnezu. G. G. Reissaus¹⁾ zaleca używanie cynku metalicznego w kwasie siarkowym.

Jeszcze dalsza możliwość miareczkowego określenia bizmutu wyłania się, zdaniem Reissaus'a a także H. Kubina i J. Plichta²⁾ z tego, że miedź metaliczna wydziela bizmut z rozczyńcu kwasu solnego w formie pięknych kryształów metalu. Równoważnikowa ilość miedzi przechodzi do rozczyńcu i może być określona przez miareczkowanie bromianem potasu i metyloranżem jako wskaźnikiem (ostre przejście barw z żywo-różowej do żywo-błękitnej).

W analizach rud bizmutowych, oddziela się bizmut od metali szkodliwych, mianowicie: arsenu, antymonu i t. d. przez osadzanie w formie tlenochlorku. Opadający razem ołów nie przeszkadza. Zasada wydzielenia bizmutu miedzią, umożliwia także szybką metodę wagową określenia bizmutu w rudach. Przytem resztę, składającą się z wiórków miedzi, kryształów bizmutu i skały płonnej — wytrawia się kwasem azotowym, a częściowo rozpuszczony bizmut oddziela się w ten sposób od głównej ilości osadzającej miedzi. Z rozczyńcu w kwasie azotowym wydziela się bizmut jako fosforan. Szczególniejszą zaletą tego sposobu jest prostota i dostępność oddzielenia bizmutu od ołowiu.

Do jakościowego stwierdzenia obecności bizmutu zalecają H. Kubina i J. Plichta³⁾ sposób polegający na zaprawieniu rozczyńcu chlorku lub azotanu bizmutu na gorąco 1% rozczyńcem alkoholowym dwumetylo-glioksymu, a następnie silne zaprawienie rozczyńcu badanego amonjakiem. Opada osad żółty, a rozczyń nad nim jest zupełnie przezroczysty. Czułość reakcji wyraża się stosunkiem 1:70420.

Chlorowce. Wilke-Dörfurt⁴⁾ posługuje się w określeniach jodu w minerałach, przeważnie w naturalnych fosforanach, rozkładem kwaśnym. Badany materiał, rozkłada się w odpowiednim aparacie dość prostej konstrukcji, przez ogrzewanie ze zgęszczonym kwasem siarkowym. Oddystylowany jod i jodowodór chwyta się w odbieralniku i określa. Sposób ten ma być szybszy i prostszy od sposobu rozkładania zasadami.

Chloran potasu otrzymany drogą elektrolityczną

zawiera zwykle nieco bromianu potasu. Ponieważ $KClO_3$ używany do wyrobu ciał wybuchowych, może zawierać najwyżej 0,15% bromianu potasu, przeto wszystkie metody zmierzające do dobrego określenia małych ilości bromianów, w obecności dużych ilości chloranu potasu, mają doniosłe znaczenie.

F. Fichter i W. F. Czudin¹⁾ przekonali się, że kadm metaliczny, w rozczyńcu kwasu octowego, redukuje bromian na bromek, podczas gdy chloran pozostaje bez zmiany. Za pomocą miareczkowania potencjometrycznego, można utworzony bromek zmiareczkować rozczyńcem srebra.

K. Vürtheim²⁾ określa nadchloran w saletrze chilijskiej w ten sposób, że w rozczyńcu wodorotlenków alkalicznych redukuje zapomocą stopu Devard'a azotan, a potem nadchloran osadza z rozczyńcu octowego nitronem³⁾.

J. M. Kolthoff i L. H. van Berg⁴⁾ zbadali szczegółowo rozmaite metody miareczkowe chlorowców i rodanków i wyniki porównywali z wynikami sposobów miareczkowych, potencjometrycznych, wykonanych z największą precyzją. Na szczególniejsze wyróżnienie zasługuje fakt dowiedziony, że metody srebrometryczne proponowane przez Fajansa i jego współpracowników, przy pomocy wskaźników absorbcyjnych (eozyny, fluoresceiny i t. d.) dają wyniki bardzo dobre. Metody te mają do pewnego stopnia zastosowanie ograniczone tem, że duże ilości elektrolitów przeszkadzają, a miareczkowanie musi być wykonywane w rozczyńcach obojętnych.

K. Fajans i E. Wolff⁵⁾ przekonali się, że za pomocą dwumetylo- dwujodo-fluoresceiny lub różu bengalskiego, jodek może być określony w obecności chlorku, gdyż wymienione wskaźniki pochłaniają w jodku srebra silniej przez jony chloru niż jony jodu. Dokładność określenia jodu zależy od jego ilościowego stosunku do chloru.

J. M. Kolthoff⁶⁾ stwierdził, że określenie jodu w obecności chlorków da się wykonać z największym błędem wynoszącym 0,2 do 0,5% jeżeli operację wykonuje się w rozczyńcu zawierającym węgiel amonu i używa jako wskaźnika eozyny lub dwujodku fluoresceiny.

Chrom. E. Zintl i Zaimis⁷⁾ w cennej pracy donoszą o analizie metali utwardzających stal i stali specjalnych, drogą potencjometrycznego miareczkowania. W wypadkach, gdy mamy do czynienia z chromianami, z wanadanami i niewielką ilością żelaza (przyczem 4 Fe:V musi być mniejsze od 50) wspólnie w jednym rozczyńcu, otrzymuje się, w pewnych warunkach przez dodanie siarkanu chromu, trzy wydatne punkty zwrotne w krzywej potencjałów objętościowych. Do pierwszego punktu zwrotnego chromian redukuje się na tlenek chromu('')

¹⁾ Helvetica Chim. Acta 10, 267.

²⁾ Rev. trav.-chim. Parys-Bas 46, 97.

³⁾ Dwufenilo-endanilo-dwuhydrotriazol.

⁴⁾ Z. anal. Chem. 70, 369 (1927).

⁵⁾ Z. anorg. allgem. Chem. 137, 230 (1924).

⁶⁾ Z. anal. Chem. 70, 395 (1927).

⁷⁾ Z. angew. Chem. 40, 1286 (1927).

¹⁾ Z. anal. Chem. 70, 300 (1927).

²⁾ Z. anal. Chem. 72, 201 (1927).

³⁾ Z. anal. Chem. 72, 11 (1927).

⁴⁾ Z. angew. Chem. 40, 1478 (1927).

a wanad na związek wanadylowy, pomiędzy skokiem pierwszym a drugim redukuje się żelazo, a pomiędzy drugim i trzecim punktem zwrotnym, zużyta ilość płynu miareczkowego odpowiada zamianie V^4 na V^3 . Na tej zasadzie można określić chrom, wanad i żelazo. Fakt, że chromian w obecności śladów manganu jako katalizatora¹⁾ w 20% kwasie siarkowym na chłodno redukuje się indywidualnie na tlenek Cr'' , a wanad pozostaje nienaruszony, pozwala, zdaniem ostatnio wymienionych autorów, w sposób prosty określić obopólnie chrom i wanad. W tym wypadku miareczkuje się najprzód drogą potencjometryczną chromian kwasem arsenawym i w związku z tem chrom zapomocą siarczanu żelazawego. Ze składników w stali zawartych, przeszkadzają kobalt i mangan. Jednakże z pracy Zi n t l'a i Z a i m i s'a opublikowanej niedawno²⁾ wynika, że można temu zapobiec przez specjalny sposób rozkładania próby.

Utlenienie soli trójwartościowej Cr''' w roztworze wodorotlenków alkalicznych cyankiem żelaza, przebiega, jak podaje F. L. Hahn³⁾ w obecności śladów soli talu tak szybko, że reakcja ta nadaje się do bezpośredniego potencjometrycznego miareczkowania trójwartościowego chromu.

Cyna. G. Jander i F. Busch⁴⁾ wykonując analizę cynianów alkalicznych, oddzielają cynę od alkalii zapomocą dystalacji w niskich temperaturach 70—170° w prądzie kwasu solnego, Operacja ta trwa 40—50 minut. Pozostający chlorek zasady waży się, podczas gdy cynę zebraną w odbieralniku, najlepiej jest określić wagowo przez osadzenie amonjakiem i azotanem amonu. W tym wypadku wskazane jest użycie sączków membranowych.

Sposoby utleniania, polegające na tem, że czterwartościową cynę, zamienia się działaniem wodoru w chwili wywiązania (in statu nascendi) na cynę dwuwartościową, którą następnie za pomocą środka utleniającego, bądź to roztworem jodu (sposób Younga i Müllera⁵⁾, bądź roztworem bromianu⁶⁾, lub chlorkiem żelaza⁷⁾, utlenia się powtórnie, dają dobre wyniki jedynie wtedy, gdy ustanowienie miana roztworu miareczkowego odbywa się empirycznie zapomocą czystej cyny; w przeciwnym razie, jak twierdzą Jander i Busch⁸⁾ podczas redukcji roztworów cyny, mała jej część uchodzi jako czterochlorek lub może nawet jako wodorek cyny. Temu błędowi zapobiega bezwzględnie miano empiryczne.

Cynk. Jeżeli roztwór zawierający cynk i 2—4 kropel roztworu dwufenilobenzydyny lub dwufeniloaminy w zgęszczonym kwasie siarkowym, zaprawimy żelazocyjankiem potasu, to zjawia się zabarwienie błękitne. Ta barwa znika jednak po dodaniu dalszej porcji żelazocyjanku. W roztworach, w których cynku niema,

żelazocyjanek nie reaguje ze wspomnianymi zasadami organicznymi. Na zasadzie takiego zjawiska proponują Cone i Cady¹⁾ dwufeniloaminę, a szczególnie dwufenilobenzydynę jako wskaźniki wewnętrzne w znanym sposobie miareczkowania Galetti'ego. Do roztworu zawierającego cynk, dodaje się 15 cm^3 30% kwasu siarkowego, 10 g chlorku amonu i 2—4 kropel roztworu 1 g benzydyny w 100 cm^3 zgęszczonego kwasu siarkowego, poczem rozcieńcza się wodą do 1000 cm^3 .

Miareczkowanie wykonuje się w temperaturze zwykłej, roztworem żelazocyjanku potasu zawierającym żelazocyanek (22 g żelazocyjanku + 0,3 g żelazocyjanku w 1 litrze). Po dodaniu 1—2 cm^3 roztworu miareczkowego, zjawia się barwa błękitna, a przy dalszym dodawaniu płynu miareczkowego, staje się stopniowo coraz ciemniejszą. Wkrótce przed końcem miareczkowania, płyn przybiera barwę purpurowo-czerwoną, a w chwili, gdy następuje koniec reakcji, barwa zmienia się na zielono-żółtą.

J. M. Kolthoff²⁾ potwierdził całkowicie dane Conea i Cady i nadmienia przytem, że najlepsze wyniki otrzymuje się, gdy miareczkowanie odbywa się w roztworze kwasu siarkowego, zawierającego sole amonowe, a temperatura wynosi 60°. Jako wskaźnika radzi Kolthoff używać 1% roztworu dwufeniloaminy w zgęszczonym kwasie siarkowym. Wskaźnika tego należy używać tylko 2 krople na 100 cm^3 płynu miareczkowego. Metoda ta ma być w zastosowaniu równie dobra jak i metoda potencjometryczna.

Za pomocą o-oksychinoliny można, zdaniem R. Berga³⁾ wydzielić cynk ilościowo z roztworu zarówno octowego jak i alkaliczno-sodowego, zawierającego kwas winowy. Ponieważ oksychinolat magnezu rozpuszcza się w kwasie octowym, przeto osadzenie cynku z roztworu octowego, pozwala oddzielić cynk od magnezu, co w analizach metali lekkich może mieć doniosłe znaczenie. Z roztworu sodowo-alkalicznego, zawierającego kwas winowy, może być cynk osadzony w obecności sporej liczby metali oprócz miedzi, magnezu, kadmu i dwuwartościowego żelaza.

Fosfor. B. Salkin⁴⁾ rozpuszcza, w celu określenia fosforu w stopach fosforowych, materiał w kolbie stożkowej z szerokim gardłem, zamkniętej korkiem gumowym z dwoma otworami. Przez jeden z tych otworów przechodzi rurka lejka napełniającego, w drugim otworze tkwi pionowo chłodnica. Do chłodnicy przyczepiona jest rura z dziesięcioma kulistymi wydęciami, napełnionymi kwasem azotowym, nasyconym bromem. Przez lejek zaopatrzony kranem, wpuszcza się wodę królewską do kolby, w której woda pokrywa ważony stop. Większa część fosforu utlenia się w kolbie na kwas fosforowy, uchodzące zaś wodorki fosforu pochłania nabromowany kwas azotowy w aparacie kulkowym. W złączonych płynach, uwolnionych od bromu

¹⁾ Z. angew. Chem. **41**, 543 (1928).

²⁾ Z. angew. Chem. **41**, 543 (1928).

³⁾ Z. angew. Chem. **40**, 349 (1927).

⁴⁾ Ber. **60**, 2594 (1927).

⁵⁾ J. Am. Chem. Soc. **19**, 809 (1897).

⁶⁾ Treadwell „Lehrbuch“, II Aufl., II Bd. 586 (1927).

⁷⁾ Schlutig. Z. anal. Chem. **70**, 55 (1927).

⁸⁾ Z. anal. Chem. **70**, w innym miejscu (1927).

¹⁾ J. Am. Chem. Soc. **49**, 356 (1927).

²⁾ Chem. Weekblad **24**, 203.

³⁾ Z. anal. Chem. **71**, 171 (1927).

⁴⁾ Ind. Eng. Chem. **10**, 416

i chloru, oznacza się fosfor przez osadzenie molibdenianem amonu, a dalej w sposób zwykły.

Bardzo czuły wskaźnik, którym można wykryć 0,15 mg fosforu w 1 litrze badanego płynu, bezbłędnie i z całą pewnością, opisuje G. Denigé¹⁾. Odczynnik ten przyrządza się w sposób następujący: rozcieńczony roztwór kwasu siarkowomolibdenowego (10% roztwór molibdenianu amonu zmieszany z taką samą objętością stężonego kwasu siarkowego i mieszanina ta, rozcieńczona czterokrotną objętością wody), redukuje się w ciągu godziny przez wyklócenie z ostrużynami miedzi. Jeżeli 5 kropeł otrzymanej w ten sposób cieczy brunatnej dodamy do 5 cm³ roztworu badanego, szybko zagotujemy i równie szybko ochłodzimy, to w obecności fosforu (lub kwasu arsenowego) zjawia się zabarwienie błękitne. W wypadkach wątpliwych wykonuje się „próbę głuchą“ z 5 cm³ wody destylowanej.

F. Oberhauser²⁾ stosuje, w celu wydzielenia kwasu fosforowego, w biegu analizy jakościowej, zasadę nierozpuszczalności fosforanu cyrkonu w kwasie octowym.

Glin. Jeżeli, podług wskazówek L. Moser'a i M. Niessner'a³⁾, zaprawi się słabo kwaśny lub obojętny roztwór soli glinowej nasyconym roztworem octanu amonowego, zawierającego nie mniej niż 3% taniny, to opada puszysty, jasno-brunatny osad, który podczas ogrzewania skłębia się, a następnie daje się bardzo łatwo sączyć. Przesącz nie zawiera już jonów glinu. Jeżeli w roztwornie znajduje się równocześnie beryl w formie siarczanu, to w tym wypadku nie opada on razem z glinem, natomiast chlorek i azotan opadają. Zapomocą reakcji tanino-octano-amonowej da się wykryć glin w 5 cm³ w rozcieńczeniu 10⁻⁵ g.

Na zasadzie trudnej rozpuszczalności związku glino-osychinolinowego w rozcieńczonym kwasie octowym, można podług R. Berga⁴⁾ skutecznie proste oddzielenie glinu od zasad, metali ziem alkalicznych i magnezu, co ma znaczenie doniosłe w analizach stopów takich jak magnalium, duralumin, elektron i t. d.

Na podstawie rozpuszczalności oksychinolatu glinu w wodorotlenku sodowym, można wykonać oddzielenie glinu, w roztwornie wodorotlenku sodowego zaprawionym kwasem winowym, od magnezu, miedzi, cynku, kadmu, a glin da się oznaczyć w przesączu, po zakwaszeniu go kwasem octowym.

Przy oznaczeniu wagowym, waży się, wymyty i wysuszony w 110° osad glinu $Al(C_9H_6NO)_3$, albo też praży się go z kwasem szczawiowym i waży jako Al_2O_3 . Do oznaczenia miareczkowego, rozpuszcza się wymyty osad glinu w kwasie solnym i oznacza równoważnik oksychinoliny związany z glinem, drogą bromometryczną.

G. Jander i F. Baur⁵⁾ podają sposób ilo-

ściowego oddzielenia i oznaczenia glinu i jego towarzyszy, jako też zanieczyszczeń tlenowych w stopach zawierających dużo glinu. Metoda polega na tem, że stop ogrzewa się do 200° w prądzie chlorowodoru uwolnionego od tlenu. Krzem i glin ulatniają się i pozostają w odbieralniku. W pozostałej reszcie znajduje się żelazo, mangan, miedź, tlenek glinu i tlenek krzemu. Przez zastosowanie odpowiedniego sączka, zbudowanego na zasadzie odpylacza elektrycznego, można, praktycznie rzecz biorąc, otrzymać w końcu także ilościowo i magnez.

Kadm. Na zasadzie własności osadzania się kadmu o-oksychinoliną, ze słabego roztworu octowego lub wodorotlenku sodowego, zawierającego kwas winowy, da się, zdaniem R. Berga¹⁾ również i kadm osadzić. Osadzenie to biegnie równie dobrze w roztworach czystej soli kadmu, jako też i w obecności różnych innych metali, z wyjątkiem naturalnie tych, które z oksychinoliną tworzą związki. Tak np. kadm, może być łatwo oddzielony od miedzi, gdyż oksychinolat kadmu, w przeciwieństwie do oksychinolatu miedzi rozpuszcza się w 10^{0/0}-wym kwasie octowym.

Oddzielenie kadmu od wszelkich ilości rtęci, daje się wykonać w słabym roztwornie kwasu octowego, związawszy poprzednio rtęć z cyjankiem potasu na sól podwójną. Przez osadzenie w roztwornie wodorotlenku sodowego, zawierającym kwas winowy, można kadm oddzielić od bizmutu, antymonu, cyny, glinu i żelaza trójwartościowego.

Szybki sposób oznaczania kadmu i ołowiu, drogą potencjometryczną, wypracowali E. Müller i W. Preč²⁾. Sposób polega na tem, że w roztwornie badanym, określa się sumę ołowiu i kadmu przez potencjometryczne miareczkowanie żelazocyjankiem sodu. W drugiej połowie roztwornu, osadza się ołów 30^{0/0}-wym alkoholowym roztwornem siarczanu sodu i miareczkuje się kadm żelazocyjankiem.

Kobalt. E. Spacu i I. Dick³⁾ osadzają kobalt w formie rodanku pirydyno-kobaltowego $CoPy_4(CNS)_2$ w ten sposób, że rozcieńczony roztwór soli kobaltowej zaprawiają rodankiem amonu, ogrzewają roztwór do wrzenia, dodają w nadmiarze pirydyny i natychmiast zdejmują z ognia. Podczas ochładzania wydziela się sól złożona, którą sączy się natychmiast przez przygotowany i starowany tygiel Goocha, wymywa i po wysuszeniu w temperaturze pokojowej w próżni, waży. Miedź, kadm, nikiel, mangan i cynk przeszkadzają, bo same tworzą podobne związki. Opublikowana metoda może być dobra dla roztwornów indywidualnych tych metali, które z pirydyną i rodankami alkaliów tworzą sole złożone.

Magnez. W systematycznym toku analizy jakościowej, rozpoznanie magnezu następuje zwykle po wytrąceniu wszystkich innych katjonów, poczem następuje wydzielenie magnezu jako fosforanu amonowo-magnowego. Taki sposób operowania jest powodem paru błędów. W celu sprawdzenia składu $MgNH_4PO_4$

¹⁾ Compt. rend. 185, 777 (1927).

²⁾ Ber. 60, 36 (1927).

³⁾ Monatsheft Chem. 48, 113 (1927).

⁴⁾ Z. anal. Chem. 71, 369 (1927).

⁵⁾ Z. angew. Chem. 40, 488 (1927).

¹⁾ Z. anal. Chem. 71, 321. (1927).

²⁾ Z. anal. Chem. 72, 195. (1927).

³⁾ Z. anal. Chem. 71, 97. (1927).

zapropował F. Feigl¹⁾ reakcję, specjalnie do wykrycia magnezu przeznaczoną. Jeżeli otrzymany osad magnezowy, albo też wogóle minerał badany na magnez, obleje się gorącym, alkoholowo-alkalicznym roztworem dwufenilokarbazydu ($OC:(NH \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$) i wymywa się na sączku wodą gorącą, dopóki nie znacznie ściekać płyn zupełnie bezbarwny, to wrażliwości obecności magnezu osad zabarwiony jest na czerwono-fioletowo.

Dolomit i szpat mesytynowy ($FeCO_3 \cdot MgCO_3$) dają opisaną reakcję dopiero po wypraniu, zgaszeniu i rozpuszczeniu próby, podczas gdy magnezyt ($MgCO_3$) reaguje zaraz.

W roku sprawozdawczym zaproponowano jeszcze kilka barwnych reakcji do wykrycia magnezu. Jeżeli do roztworu jodu dodajemy tak długo alkaliów, aż zniknie zabarwienie, a następnie dodamy do tego płynu roztworu obojętnego soli magnezowej, to wydzielony osad wodorotlenku magnezu zabarwi się czerwono prawdopodobnie przez pochłonięty jod. Na tej podstawie osnuł W. I. Petraszeni²⁾ sposób wykrycia magnezu, w którym nie przeszkadza obecność wapna, baru i strontu, natomiast przeszkadza obecność soli amonowych.

Barwnik, tak zwana żółcień tytanowa (Azydyna 5 G) proszek brunatno-żółty, rozpuszczalny w wodzie i alkoholu, w roztworze zaprawionym ługiem sodowym lub potasowym, przyjmuje w obecności magnezu barwę ognisto-czerwoną. Do 10 cm^3 badanego roztworu dodaje się 0.2 cm^3 roztworu 0.1 g żółcień tytanowej w 100 cm^3 wody i 0.25 do 0.5 g ługu sodowego.

Podług I. M. Kolthoffa³⁾ można 0.2 mg Mg rozpoznać w 1 litrze. Sole wapnia wywołują jeszcze żywsze zabarwienie czerwone. Za pomocą tej reakcji można oznaczyć kolorymetrycznie 4.0 do 0.4 mg magnezu n. p. w 1 litrze wody wodociągowej. Wpływ wapna można usunąć w 1 litrze roztworu normalnego przez dodanie 100 mg wapna. Glin, cynk i cyna przeszkadzają i muszą być poprzednio usunięte.

Bordo-alizaryna (1, 2, 5, 8 czteroooksyantrachinon) daje z jonami Mg , w roztworze amonjalkalnym, zawierającym sole amonowe zmianę barwy na błękitno-fioletową lub czerwono-fioletową. F. L. Hahn i H. Meyer¹⁾ proponują używać tego barwnika do objętościowego oznaczania magnezu, względnie oznaczania fosforanu. W takim razie roztwór przeznaczony do oznaczania magnezu, zaprawia się w nadmiarze znaną ilością roztworu $1/10$ drobnowego fosforanu. Po odbarwieniu się wskaźnika rozpuszczonego w alkoholu barwą czerwono fioletową, miareczkuje się odwrotnie roztworem $1/10$ drobnowym siarczanu magnezu dopóki „szczególniejsza czerwona barwa“ wskaźnika nie zmieni się na „szczególniejszą barwę błękitną“. Zachowanie pewnych zgęszczeń chlorku amonu i amonjaku, jako też ciągle mieszanie roztworu podczas miareczkowania

jest niezbędne. Różnice barw roztworu przed, podczas i po punkcie końcowym miareczkowania, pomimo kilkakrotnie wykonanych badań, są bardzo trudne do rozróżnienia nawet dla normalnie widzącego oka.

Podług F. L. Hahna, K. Viewega i H. Meyera¹⁾, podczas strącenia magnezu jako fosforanu, można otrzymać czysty, grubo krystaliczny osad fosforanu amonowo-magnezowego, jedynie w roztworach bardzo silnie rozcieńczonych. W tym celu spuszcza się roztwór magnezowy i roztwór fosforanu, równocześnie z dwóch biureł, powoli kropkami, do amonjalkalnego, salmjak zawierającego prawie wrzącego płynu o pojemności 600 do 800 cm^3 , albo też zamienia się sól magnezową, przez dodanie kwasu winowego, na niezbyt trwałą sól złożoną. W ten sposób osiąga się to, że przekraczając punkt rozpuszczalności bezpostaciowego fosforanu, otrzymujemy wprost fosforan amonowo-magnezowy krystaliczny.

Zgodnie z danymi R. Berga²⁾ magnez da się w sposób prosty i ilościowy osadzić za pomocą o-oksychinolinę tak w czystych, tylko Mg zawierających roztworach, jako też w obecności zasad, metali ziem alkalicznych, glinu i trójwartościowego żalaza. W przesączu można oznaczyć pozostałe bezpośrednio lub po wygotowaniu nadmiaru oksychinolinę.

W celu osadzenia magnezu w czystych roztworach, zaprawia się je solami amonowymi (NH_4Cl) i kilkoma cm^3 amonjaku. Wytrącenie magnezu wykonuje się po ogrzaniu płynu badanego do 60 — 70° 20% -wym alkoholowym roztworem oksychinolinę, poczem podnosi się temperaturę roztworu aż do wrzenia. Po odstaniu się osadu, sączy się przez tygiel Goocha lub sączek szklany i wymywa wodą zaprawioną słabo amonjakiem. W celu oznaczenia wagowego, suszy się osad w 100 do 105° , względnie do 130 — 140° i oblicza z wzoru $Mg(C_9H_6ON)_2 \cdot 2H_2O$ lub też z wzoru $Mg(C_9H_6ON)_2$.

Daleko prościej i ładniej wygląda oznaczenie drogą miareczkową, na zasadzie, że oksychinolina da się zbromować do 5, 7 i 2 bromo-oksychinolinę. W tym celu, osad wymyty rozpuszcza się w 8 — 10% kwasie solnym, zaprawia 10% wodnym roztworem karminu indygowego i miareczkuje na chłodno bromiano-bromkiem potasu. Punkt końcowy widoczny jest po zmianie barw z błękitnej przez zieloną do żółtej, jednakże to przejście jednej barwy w drugą, da się rozpoznać dokładnie, dopiero po nabyciu pewnej wprawy w tem miareczkowaniu. Z tej racji, autor zaleca przemiareczkować roztworem bromiano-bromkowym i nadmiar tego roztworu, po dodaniu jodku potasu, miareczkować powrotnie tiosiarczanem. Jak już wyżej wspomniano, metodą oksychinolinową da się magnez oznaczyć wprost obok potasu, sodu i litu. Zachowując przepisane warunki pracy (stężenie

¹⁾ Z. anal. Chem. **72**, 113. (1927).

²⁾ Z. anal. Chem. **71**, 291. (1927).

³⁾ Biochem. **185**, 344; Chem. Weckblad **24**, 254.

⁴⁾ Ber. **60**, 975. (1927).

¹⁾ Ber. **60**, 971. (1927).

²⁾ Z. anal. Chem. **71**, 23. (1927).

amonjaku) udaje się oznaczyć go obok wapnia, strontu i baru, których oksychinolaty w roztworach zawierających sole amonowe, są rozpuszczalne. W roztworach alkalicznych sodowych zawierających kwas winowy, można magnez osadzać także obok glinu i żelaza.

Mangan. Metoda osadzania manganu w formie fosforanu, podana przez Goocha Austina¹⁾, jest zdaniem D. Balarewa i N. Desewa²⁾ jedynie wtedy możliwa do zastosowania, gdy warunki przepisane zachowuje się w wykonaniu bardzo skrupulatnie. Nieco większe stężenie soli potasowych i sodowych oraz siarczanów i octanów w roztworze badanym powoduje wyniki zbyt wysokie.

R. Lang³⁾ zaleca używać w oznaczeniach manganu jako nadmanganianu, wyższych tlenków niklu, jako środka utleniającego. Tlenki te otrzymuje się przez osadzenie soli niklowych ługiem potasowym i nadsiarczanem potasu. Autor nazywa te tlenki dwutlenkami. Do ilościowego wytworzenia nadmanganianu, reakcja musi być wykonana w dwóch oddzielnych stadiach. W tym celu sól manganową i niklową należy równocześnie utlenić w alkalicznym roztworze nadsiarczanu potasu na dwutlenki, przyczem tworzą się tylko ślady nadmanganianu. W drugim stadium, zakwasza się roztwór kwasem siarkowym lub azotowym, co powoduje dalsze utlenianie się wodorotlenku manganu na nadmanganian, podczas gdy nadmierna ilość dwutlenku niklu — rozkłada się.

Utworzony nadmanganian, oznacza się drogą miareczkowania kwasem arsenawym podług dawniej już wypracowanej metody jodokatalitycznej⁴⁾.

Miedź. Miedź da się oznaczyć za pomocą oksychinoliny, sposobem podanym przez Berga⁵⁾ przyczem nie wyłączone jest i oddzielenie jej od innych metali. W celu oznaczenia w roztworach czystych, zawierających jedynie miedź, dodaje się na 100 cm³ badanego płynu 5 g octanu sodu i tyle kwasu octowego, aby go było w roztworze przynajmniej 10⁰ o. Osadzenie wykonuje się w temperaturze 50—60⁰ przez wpuszczanie po kropli 2⁰/₀-wego alkoholowego roztworu oksychinoliny, przyczem temperaturę podnosi się stopniowo do 80—90⁰. Po odstaniu się osadu, sączy się i wymywa wodą gorącą. W celu oznaczenia wagowego, suszy się osad w 100⁰ i waży związek Cu(C₂H₃ON)₂. Natomiast w określeniu miareczkowym, osad rozpuszcza się w kwasie solnym rozcieńczonym i oznacza miedź jodometrycznie metodą podaną przez G. Bruhns'a⁶⁾.

Osadzanie miedzi z roztworu kwasu octowego, pozwala na oddzielenie jej wprost od manganu i kadmu. Przez osadzanie z roztworu wodorotlenków alkalicznych, z roztworu zawierającego kwas winowy, miedź może być oddzielona od trójwartościowego żelaza, glinu, bizmutu, czterowartościowej cyny, pięciowar-

tościowego arsenu i pięciowartościowego antymonu, lecz przytem koniecznie zachować należy odpowiednie warunki pracy, a szczególnie stężenie alkaliów.

Jeżeli do rozcieńczonego roztworu soli miedziowej dodamy tyle pirydyny, by roztwór przybrał piękną barwę lazuruową, oraz dodamy 0.5 g stałego rodanku amonowego, to opadnie zielony osad rodanku-pirydino-miedziowego CuPy₂(CNS). Na tej zasadzie wypracowali G. Spacu i I. Dick²⁾ szybki ilościowy sposób oznaczenia miedzi. Osad sączy się przez szklany sączek lub tygiel Goocha, wymywa naprzód wodą zawierającą rodanek amonowy i pirydynę, potem 75⁰/₀-wym roztworem alkoholu zawierającego rodanek amonowy i pirydynę, potem czystym, bezwodnym alkoholem a na koniec eterem zawierającym pirydynę. Osad wymyty suszy się w temperaturze zwykłej w próżni lub też w 40—45⁰. Metoda może być zastosowana w obecności alkaliów, ziem alkalicznych, magnezu i rtęci. Obecność takich metali jak nikiel, kobalt, mangan, cynk i kadm, przeszkadza.

D. Köszegei³⁾ wydziela miedź ilościowo z roztworów za pomocą nadmiaru alkalicznego roztworu arseninu i oznacza otrzymany tlenek miedzi w ten sposób, że rozpuszcza go w siarczanie żelazowym i powstały ztąd siarczan żelazawy miareczkuje nadmanganianem potasu.

W. D. Bonner i Bal-Den Kaura⁴⁾ wypracowali dla techniki przemysłu cementowego, sposób przybliżonego oznaczenia miedzi obok tlenku miedziowego, polegający na nierównym stopniu rozpuszczalności miedzi w rozcieńczonym roztworze cyjanku sodu.

E. Zintl z współpracownikami, którzy proponowali dawniej chlorek tytanu do potencjometrycznego miareczkowania różnych metali, polecają obecnie, w miejsce chlorku tytanu, sole chromu. Sole te, przechowywane w odpowiednich warunkach, są dostatecznie trwałe do celów analizy miareczkowej i w porównaniu z chlorkiem tytanu posiadają wiele zalet. E. Zintl i G. Rienäcker opublikowali w roku sprawozdawczym badania dotyczące określeń miedzi⁵⁾, srebra⁶⁾, złota⁷⁾ i rtęci⁸⁾ tak w roztworach czystych soli, jako też w obecności różnych metali.

Sole miedziowe w gorącym roztworze kwasu solnego lub kwasu octowego zawierającego chlorki, redukują się pod wpływem chlorku chromu^{II} natychmiast na sól miedziawą, przyczem ma miejsce skok potencjalny wyraźny w chwili, gdy Cu^{II} zredukowana została na Cu^I. Metoda osnuta na tej zasadzie, pozwala oznaczyć miedź w obecności rtęci, ołowiu, bizmutu, złota, srebra, arsenu^{III}, cyny^{IV}, z wyjątkiem żelaza także w obecności metali grupy siarczku amonu.

¹⁾ Z. anal. Chem. **39**, 784. (1900).

²⁾ Z. anal. Chem. **70**, 297 (1927).

³⁾ J. Ind. Eng. Chem. 1288. (1927).

⁴⁾ Z. anorg. u. allgem. Chem. **161**, 374 (1927).

⁵⁾ Z. anorg. u. allgem. Chem. **168**, 97 (1928).

⁶⁾ tamże. **161**, 383 (1927).

⁷⁾ tamże. **161**, 385 (1927).

¹⁾ Z. anal. Chem. **39**, 784. (1900).

²⁾ Z. anal. Chem. **70**, 444. (1927).

³⁾ Z. anorg. allgem. Chem. **158**, 370. (1926).

⁴⁾ Z. anorg. u. allgem. Chem. **158**, 197. (1926).

⁵⁾ Z. anal. Chem. **70**, 341 (1927).

⁶⁾ Chem. Ztg. 301. (1918).

Molibden. E. Färber¹⁾ podaje uproszczony sposób oznaczenia molibdenu w stali i żelazie. Zależnie od zawartości molibdenu odważa się 1—2 g ostrużyn i rozpuszcza w lewce o pojemności 400 cm³ w kwasie solnym c. g. 1.19. Po rozpuszczeniu, dodaje się ostrożnie 2 g nadsiarczanu amonu, w celu rozpuszczenia, częściowo wydzielonego molibdenu a także jeśli jest wolfram, w celu wydzielenia go i zamiany na kwas wolframowy. Odsącz od WO₃ zaprawia się na tyle amonjakiem, aby roztwór pozostał jeszcze słabo kwaśny. Do takiego płynu, ogrzanego do wrzenia, wprowadza się w ciągu 20 minut silny strumień siarkowodoru. Osadzony siarczek molibdenu sączy się, wmywa gorącym, rozcieńczonym kwasem solnym, a na koniec gorącą wodą dystylowaną. Osad z sączkiem, podusza się w starowanym tyglu porcelanowym i po spopiehleniu waży osad i wagę jego określa przez A. Zawartość tygla poddaje się teraz działaniu 15% ługu potasowego, który na gorąco rozpuszcza kwas molibdenowy, pozostawiając inne domieszki, jak miedź, żelazo i t. d. nierozpuszczone. Po przesączeniu, wymyciu i spaleniu tej reszty, otrzymuje się wynik B. różnica A i B daje wagę czystego kwasu molibdenowego, który w 100 częściach zawiera 66.67% Mo.

I. Kassler²⁾ podaje barwny sposób oznaczenia molibdenu polegający na bardzo czulej barwnej reakcji jaką dają molibdeniany w roztworach słabo kwaśnych z rodankiem amonu i chlorkiem cynowym. Barwa zależy od ilości molibdenu jest jasnobrunatna do ciemno czerwonej.

Potas. Do oznaczeń metali alkalicznych w rudach, materiałach ogniotrwałych i t. d., umieszcza I. Ciochina³⁾ badane ciało w łódeczce stalowej, niklowej lub miedzianej, wsuniętej do rury kwarcowej, ogrzanej do 500—600° i redukuje za pomocą siarkowodoru. Produkt redukcji wylugowuje się wodą i odsacza. Do przesączu, w celu rozłożenia wodorosiarczków wapnia i magnezu, wprowadza się kwas węglowy i ogrzewa do wrzenia. Po ochłodzeniu określa się siarczki metali alkalicznych miareczkowo, drogą jodometryczną.

A. Rauch⁴⁾ publikuje metodę ilościowego oznaczenia potasu zapomocą miareczkowania elektrometrycznego. Zasada metody jest następująca: potas, którego ilość w roztworze nie może przekraczać 0.1 g, osadza się w roztworze słaboalkalicznym alkoholo-wodnym, zmierzonym w nadmiarze roztworem żelazocyjanku wapnia w formie trudno rozpuszczalnego żelazocyjanku potasowo-wapniowego. Nadmiar żelazocyjanku wapnia, oznacza się przez potencjometryczne miareczkowanie siarczanem cynku. Sposób ten pozwala określać potas w obecności sodu, wapnia, magnezu jako też w obecności chloru i jonów siarki. Sole amonowe, barowe, azotany oraz wszystkie jony, które w warunkach podanych tworzą trudno rozpuszczalne żelazocyjanki, lub też działają utleniająco na mierzony z powro-

tem nadmiar żelazocyjanku — przeszkadzają, rzecz prosta, w miareczkowaniu.

G. Jander i O. Pfundt¹⁾ oznaczają potas w solach potasowych, miareczkując roztworem nadtlenku sodu.

Rtęć. Sole rtęciowe w gorącym roztworze kwasu solnego lub azotowego, w obecności dużych ilości chlorków, szybko i ilościowo redukuje roztwór soli chromowej na sole rtęciowe. Reakcję tę wyzyskali E. Zintl i G. Rienäcker²⁾ w potencjometrycznym oznaczeniu rtęci. Jeżeli w roztworze znajdują się równocześnie rtęć i miedź, to oba metale mogą być jednocześnie w jednej operacji oznaczone.

Rtęć może być oznaczona w obecności bizmutu, tak w roztworze kwasu solnego, jak i octowego. Zarówno i żelazo nie przeszkadza, szczególnie gdy miareczkowanie wykonuje się w roztworze kwasu solnego. Sole złota, w roztworze kwasu solnego redukują się wcześniej od soli rtęci. Dopiero w chwili, gdy złoto opadnie jako metal, rozpoczyna się redukcja soli rtęci, przyczem duży skok potencjalny oznacza koniec reakcji. Ołów i kadm w żadnym razie nie przeszkadzają w miareczkowaniu. Również i w obecności trójwartościowego arsenu, otrzymuje się, powoli miareczkując, dobre wyniki co do rtęci. Przeszkadzają, arsen^V, antymon^{III-V} i cyna czterowartościowa.

Selen. L. Littmann³⁾ opublikował miareczkowy sposób oddzielenia selenu od telluru.

Siarka. E. Järvinen⁴⁾ podaje do wiadomości możliwe źródła błędów jakie popełnia się w oznaczeniach siarki w rudach. Błędy mogą pochodzić od niejednorodności sproszkowanego materiału, przez ulatnianie się siarki podczas rozpuszczania rudy, i wreszcie w trakcie oznaczenia jako siarczanu baru. Järvinen podaje opis biegu analizy, rozpoczynając od wzięcia próby, rozpuszczania rudy i osadzenia siarczanu. Pracę swą kończy oświadczeniem, że przez zachowanie wszelkich możliwych ostrożności udało mu się oznaczyć siarkę w rudzie z dokładnością do 1/1000 procentu.

Metoda Eschki oznaczenia zawartości siarki w węglu, daje w wynikach wartości niższe niż oznaczenie w bombie kalorymetrycznej. Węgiel, w metodzie Eschki, przed właściwym spalaniem, ulega suchej dystalacji. Przytem zjawiają się, szczególnie jeżeli węgiel zawiera dużo siarki, lotne produkty siarki, których soda nie jest w stanie związać. H. ter Meulen⁵⁾ zmienił nieco metodę Eschki, w celu otrzymania rzeczywistej sumy siarki. Postępuje on w ten sposób, że próbę węgla badanego, zmieszaną z sodą bezwodną i magnezją paloną umieszcza w łódeczce porcelanowej i spala w rurze kwarcowej w strumieniu powietrza. Rura kwarcowa posiada zwężenie, zapomocą rurki gumowej połączone z aparatem pochłaniającym, zawierającym ług potasowy. Ponieważ podczas ogrzewania

¹⁾ Chem. Ztg. 171. (1927).

²⁾ Chem. Ztg. 953. (1927).

³⁾ Z. anal. Chem. 71, 115. (1927).

⁴⁾ Z. anorg. u. allgem. Chem. 160 77. (1927).

¹⁾ Z. anal. Chem. 71, 417. (1927).

²⁾ Z. anorg. u. allgem. Chem. 161. 385. (1927).

³⁾ Chem. Zeit. 323. (1927).

⁴⁾ Z. anal. Chem. 72. 81. (1927).

⁵⁾ Chem. Weckblad 24, 205.

łódeczki, dystylujące produkty siarki przechodzą przez zwężoną część rury, gdzie znajduje się korek azbestowy ogrzany do żaru palnikiem Bunsen'a, przeto produkty te utleniają się całkowicie i zostają pochłonięte w odbieralniku z wodorotlenkiem potasu. Pozostała w łódeczce reszta i zawartość odbieralnika łączy się razem i określa siarkę jako siarczan baru.

A. Bahr dt¹⁾ wypracował sposób objętościowy oznaczenia siarki w wodach zwykłych i do picia. Oznaczenie to polega na osadzeniu kwasu siarkowego, zmierzonym w nadmiarze roztworem chlorku baru i powrotnym miareczkowaniu roztworem palmitynianu potasu aż do zmiany barwy fenolftaleiny.

Metale ziem alkalicznych przeszkadzają i muszą być poprzednio wydalone. Usunięcie tych metali, wykonuje się w sposób prosty, przepuszczając wodę badaną przez warstwę permutytu lub neopermutytu sodu²⁾.

A. Kurtenacker i R. Wollak³⁾ ogłaszają w dalszym ciągu uproszczenie, podanego już dawniej⁴⁾ sposobu jodometrycznego oznaczenia mieszaniny siarczku, siarczynu i tiosiarczynu. Rozczyn badany zawarty w kolbie miareczkowej, zaprawia się gliceryną (w celu zapobieżenia utlenianiu się siarczynu pod wpływem tlenu powietrza) a następnie dodaje się wyszlamowanego węgla cynku. Po przesączeniu miareczkuje się w określonej ilości przesącza tiosiarczan jodem, związawszy poprzednio siarczyn formaldehydem. W drugiej części przesącza oznacza się sumę tiosiarczynu i siarczynu. Zawartość zaś siarczku znajduje się w ten sposób, że w części pierwotnego roztworu, w którym są: siarczek, siarczyn i tiosiarczan, oznacza się odpowiedni równoważnik jodu. Jeżeli życzymy sobie wykonać wszystkie określenia w jednej próbie badanego roztworu, to wtedy możemy także, wymyły osad siarczku cynku, miareczkować jodem.

W celu oznaczenia siarczku, tiosiarczynu i siarki obok węgla w węglanach w wodzie rozpuszczalnych, szczególnie w technicznym węglanie baru, podają H. Brintzinger i F. Rodis⁵⁾ szczegółowy bieg analizy.

H. Heinrichs⁶⁾ opisuje prosty sposób oznaczania siarki w szklach.

L. W. Haase⁷⁾ stwierdził, że oznaczenie kwasu siarkowego benzydynam, podług Raschiga, przy stężeniu poniżej 30 mg w 1 litrze daje wyniki zupełnie fałszywe. Stężenie 30 do 70 mg w litrze daje wyniki z błędem od 5 do 10%. Dopiero gdy stężenie wynosi więcej niż 80 mg w litrze granice błędów są mniejsze od 1%. Żelazo dwu-

wartościowe wprawdzie nie przeszkadza, natomiast trójwartościowe wpływa na wynik analizy już przy stężeniu 1 mg w litrze.

W celu oznaczenia siarkowości wody w obecności siarczków, siarczynów, tiosiarczynu i wielotlionianów, osadzają A. Kurtenacker i R. Wollak¹⁾ siarczek zawiesziny węglanu cynku lub kadmu, następnie sączą i używają odpowiedniej ilości do dalszej analizy. W przesączu tym wiążą siarczyn z formaldehydem, a po zakwaszeniu kwasem octowym, określają tiosiarczan dodatkiem $n/10$ roztworu jodu, do wyraźnego żółtego zabarwienia, zamieniając go na czterotlionian. Na koniec następuje osadzenie kwasu siarkowego na chłodno. Po odstaniu się osadu, sączy się, wymywa chłodną wodą i postępuje dalej w sposób zwykły.

Sód. André Nau²⁾ zmienił podaną przez Blanchetiera³⁾ metodę wagowego znaczenia sodu o tyle, że strącony osad octanu uranilo-sodowo-magnezowego, oznacza objętościowo. W tym celu związek uranilowy redukuje cynkiem i kwasem siarkowym na związek czterowartościowego uranu i miareczkuje go $n/10$ roztworem nadmanganianu potasu, którego 1 cm³ odpowiada 0.000383 g sodu.

Weiland⁴⁾ opierając się na metodzie Blanchetiera, oznaczenia sodu, wypracował metodę wagowego oznaczenia małych ilości sodu w solach potasowych.

I. M. Kolthoff⁵⁾ zaleca zamiast podwójnych soli magnezowych użycie octanu cynkowo-uranilowego, jako bardzo dobrego odczynnika do jakościowego wykrycia sodu. 0.5 cm³ badanego roztworu zaprawia się 4 cm³ odczynnika, (roztwór I 10 g octanu uranilowego i 6 g 30% kwasu octowego w 50 cm³ wody; roztwór II-gi 30 g octanu cynku, 3 g kwasu octowego w 50 cm³ wody; roztwór I i II-gi miesza się ze sobą w stanie ciepłym i po upływie 24 godzin odsąca się małą ilość wydzielonego octanu uranilowego) i sądzi o obecności sodu w ciągu 1/4 godziny. Reakcja ta nadaje się specjalnie tylko dla sodu. Ta sama reakcja, w obecności alkoholu jest jeszcze czulsza (25 mg Na w 1 litrze) niż w roztworze wodnym. Stężenie soli potasowych nie powinno przekraczać 5 g K w litrze, w przeciwnym razie wydziela się razem i sól potasowa.

Srebro. Srebro w roztworze kwasu siarkowego, redukuje się na gorąco szybko pod wpływem soli chromu dwuwartościowego. W końcu, gdy wszystko srebro opadło w formie metalu, następuje zmiana potencjału 400 milivolt na jedną kroplę. Również i chlorek srebra da się miareczkować chlorkiem chromu, jeżeli rozpuszczalność AgCl powiększy się dostatecznie dodatkiem znaczniejszych ilości chlorków alkalicznych, a kwasowość roztworu zmniejszy równocześnie dodatkiem octanu sodu. — Przez skombinowanie tych oznaczeń srebra w roztworach chlorków, z opisanym wyżej sposobem miareczko-

¹⁾ Z. anal. Chem. 70, 109. (1927).

²⁾ M. Kehren i H. Stommel Chem. Ztg. 913 i 934. Permutyt (Neopermutyt, sztucznie otrzymany glinokrzemian sodowy. W wodzie jest nierozpuszczalny, natomiast ma tę własność, że w zetknięciu z roztworami zawierającymi związki metali ziem alkalicznych wymienia sól na metale ziem alk.

Przyp. spr.

³⁾ Z. anorg. u. allgem. Chem. 161, 201. (1927).

⁴⁾ Z. anorg. u. allgem. Chem. 141, 297. (1924).

⁵⁾ Z. anal. Chem. 71, 434. (1927).

⁶⁾ Z. anorg. u. allgem. Chem. 166, 177. (1927).

⁷⁾ Z. anorg. Chem. 40, 595 (1927).

¹⁾ Z. anal. Chem. 71, 37. (1927).

²⁾ Bull. Soc. Pharm. 65, 67.

³⁾ Bull. Soc. Chem. 33.

⁴⁾ Mittl. Kali-Versuchamst. 57, 21. (1927).

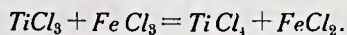
⁵⁾ Z. anal. Chem. 70, 397. (1927).

wania miedzi, wylania się sposób oznaczenia obu metali w jednej operacji, który to sposób daje rzeczywiście wyniki dość dobre.

Do miareczkowego oznaczenia i oddzielenia srebra od ołowiu, przedstawia, podług H. Brintzingera¹⁾ pewną możliwość zastosowania, rozmaity stopień rozpuszczalności szczawianu srebra i ołowiu w rozcieńczonym, chłodnym roztworze szczawianu amonu. Z roztworu w kwasie azotowym, osadza się srebro i ołów w formie szczawianów; szczawian srebra rozpuszcza się w małej ilości rozcieńczonego amoniaku i sączy przez szklany tygiel sączkowy. W przesączu miareczkuje się srebro, podczas gdy zebrany i wymyty szczawian ołowiu, zamienia się przez oblanie go ciepłym rozcieńczonym kwasem siarkowym, na siarczan ołowiu, a w przesączu od tegoż, miareczkuje się równoważnikowa dla ołowiu, ilość kwasu szczawioowego $n/10$, nadmanganianem potasu.

E. Müller i H. Hentschel²⁾ wypracowali metody określenia srebra obok różnych metali, posługując się głównie drogą potencjometryczną. Srebro i ołów określają oni jedno obok drugiego w ten sposób, że miareczkują srebro mianowanym roztworem chlorku sodu na elektrodzie indykatorowej aż do skoku potencjalnego. Za pomocą elektrody platynowej jako indykatora miareczkują ołów żelazocyjankiem potasu. Srebro i cynk miareczkują ci sami autorzy³⁾ utrzymując napięcie 0.176 V z użyciem normalnej, kalomelowej elektrody, bromkiem potasu na elektrodzie indykatorowej ze srebra. Równocześnie łączą biegun przeciwny 0.31 V z żelazocyjankiem potasu na elektrodzie platynowej.

Tytan. K. Roesch i W. Werz⁴⁾ podają szczegółowy opis oznaczenia małych ilości tytanu w stalach szlachetnych. Metoda polega na tem, że tytan w roztworze kwaśnym redukuje się cynkiem na chlorek tytanu $TiCl_3$, a ten miareczkuje się utleniająco chlorkiem żelaza na $TiCl_4$. W miareczkowaniu dodaje się rodanku potasu lub amonu, który wskazuje koniec reakcji bo pierwsza kropla nadmiernie dodanego $FeCl_3$ wywołuje czerwono-brunatną barwę, tworzy się bowiem $Fe(CNS)_3$. Reakcja biegnie podług zrównania:



Wanad. A. Fölsner⁵⁾ podaje dokładny przepis analityczny oznaczenia wanadu w stalach szybko-tnących, jako też w wygarach tworzących się podczas otrzymywania tych stali.

Przepis analityczny oddzielenia chromu, wolframu, molibdenu i wanadu, szczególnie w badaniach stopów stelitowych podają E. Cremer i B. Fetenhauer⁶⁾.

Wapń. F. L. Hahn i G. Weiler⁷⁾ sprawdzili znany sposób oznaczenia wapnia, przy którym

Ca osadzony w formie szczawianu, po rozpuszczeniu go w kwasie siarkowym, oznacza się przez miareczkowanie kwasu szczawionego nadmanganianem potasu albo też przez użycie znanej ilości kwasu szczawionego w nadmiarze do osadzenia wapnia. W tym ostatnim wypadku, w określonej ilości osadźcu, miareczkuje się zbytyczny kwas szczawioowy również nadmanganianem potasu.

Sprawdzenie tego sposobu, wykonali autorzy w rozmaitych warunkach i przyszedli do przekonania, że metoda pośrednia daje wyniki lepsze. Twierdzą oni, że miareczkowanie osadu, bez względu na sposób utrzymania go, ponieważ musi być sączony i wymywany, daje zawsze za małe ilości kwasu szczawioowego.

Sprawozdawca pracował długo i obszernie nad tymże przedmiotem i przekonał się wielokrotnie, że sposób rozkładania szczawianu wapnia, rozcieńczonym w stosunku 1:4 kwasem siarkowym i miareczkowanie ogrzanego do 60° roztworu $n/10$ nadmanganianem potasu, dawało wyniki najzupełniej zgodne z wagowym określeniem wapnia przez silne prażenie szczawianu wapnia do niezmiennego ciężaru.

Sposób miareczkowania nadmiaru kwasu szczawioowego, po osadzeniu wapnia i to w pewnej, oznaczonej ilości przesączu, jest metodą dłuższą i mniej polecenia godną.

Foote i Bradley¹⁾ uważają za stosowne i polecenia godne prażenie osadu szczawianu wapnia przy określaniu go, wykonywać w strumieniu kwasu węglowego.

G. P. de Groot²⁾ potwierdza dobre strony tego sposobu i uwydatnia głównie zaletę, że przez krótkie i mniej silne prażenie, nieodzowne dla zamiany na tlenek, otrzymuje się w końcu związek odpowiednio trwały do ważenia wprost w powietrzu bez względu na jakiegokolwiek ostrożności.

L. Sebelledy³⁾ sprawdził metody oznaczenia wapnia⁴⁾, strontu⁵⁾ i baru⁶⁾ podane przez E. W. Wincklera w formie szczawianu wapnia lub strontu, chromianu, względnie siarczanu baru. Podaje również przepisy dotyczące oddzielenia wapnia od strontu, wapnia od baru i baru od strontu.

Węgiel. Przed kilkunastu laty wyprawili L. Moser i O. Schmid⁷⁾ sposób ilościowego oznaczenia tlenku węgla w mieszaninie gazów. Sposób polega na zasadzie, że tlenek rtęci w temperaturze 100° utlenia CO na CO_2 , który pochłania się w odmierzanej ilości wody barytowej i miareczkuje jej nadmiar.

P. Grigoriew⁸⁾ przekonał się na szeregu badań, że w wielu wypadkach wprowadzenie mieszaniny badanej do rury mieszczącej tlenek rtęci, nie wystarcza, jak również nie wystarcza prze-

¹⁾ Z. anal. Chem. **70**, 448. (1927).

²⁾ Z. anal. Chem. **72**, 1. (1927).

³⁾ Z. anal. Chem. **72**, 188. (1927).

⁴⁾ Chem. Ztg. 149. (1927).

⁵⁾ Stahl u. Eisen. **47**, 28—30.

⁶⁾ Wissenschaftl. Veröffentlichungen Siemens-Konzern **5**, Nr. 3 199.

⁷⁾ Z. anal. **70**, 1. (1927).

¹⁾ J. Am. Chem. Soc. **48**, 676.

²⁾ Chem. Weekblad. **23**, 456.

³⁾ Z. anal. Chem. **70**, 39. (1927).

⁴⁾ Z. angew. Chem. **31**, 187. 203. (1918).

⁵⁾ tamże **31**, I. 18. (1918).

⁶⁾ tamże **30**, I. 301. (1917).

⁷⁾ Z. anal. Chem. **53**, 217. (1914).

⁸⁾ Z. anal. Chem. **53**, 217. (1914).

puszczanie mieszaniny, w celu usunięcia gazów szkodliwych, jedynie przez płóćkę z wapnem sodowanym. Powietrze bowiem w przestrzeniach fabrycznych zawiera często także nasycone i nienasycone węglowodory, które tlenek rtęci utlenia również na kwas węglowy. Aby ze źródła błędów usunąć, trzeba mieszaninę gazów przepuszczać także przez kwas siarkowy i chłodzoną parafinę, wskutek czego jednak metoda bardzo się komplikuje.

W związku z tą metodą nadmienić trzeba, że przez zmieszanie roztworu srebra z małą ilością wodorotlenku sodu i pirydyny, otrzymuje się odczynnik, który po wprowadzeniu tlenku węgla, czernieje natychmiast wskutek wydzielenia się srebra. Na tej zasadzie wypracowali W. Manchot i O. Scherer¹⁾ metodą srebrometrycznego oznaczenia tlenku węgla. Metoda polega na tem, że badaną mieszaninę gazów, pomieszczoną w odpowiednio prostym naczyniu reakcyjnym, zawierającym alkaliczno-pirydynowy roztwór srebra o znanej zawartości metalu, skłóca się energicznie po ogrzaniu do 60° a potem pozostawia na przeciąg 1/2 godziny do ostatecznego dokończenia reakcji. W dalszym ciągu, rozcieńcza się zawartość naczynia reakcyjnego, zakwasza się kwasem octowym i odsąca srebro. W przesączu, po dodaniu kwasu azotowego, oznacza się pozostałe srebro, miareczkowym sposobem Volharda. Metodę tę można zastosować w obecności powietrza, wodoru, metanu, etylenu, jako też w obecności mieszaniny tych gazów.

I. R. I. Hepburn²⁾ opisuje dość żmudny sposób oznaczenia kwasu węglowego w węglanach, dający wyniki z dokładnością w granicach 0.5%. Aspirator ssący o pojemności 750 cm³, zamknięty jest korkiem gumowym, przez którego otwór środkowy przetknięty jest lejkiem (z kranem) o pojemności 50 cm³. Wewnątrz aspiratora, tuż pod końcem lejka znajduje się probówka zawierająca 0.15 do 0.3 g węglanu badanego i nieco wody. Dalej w aspiratorze na dnie znajduje się 50 cm³ n/10 roztworu wodorotlenku baru. Po wypompowaniu powietrza z aspiratora, wpuszcza się z lejka kroplami kwas solny (3n). Po upływie 12 do 24 godzin miareczkuje się z powrotem ług barytowy.

W związku z tem oznaczeniem wspomnieć trzeba o pracy I. Lindnera i Fr. Hernlera³⁾ w której podane są nowości z dziedziny konstrukcji aparatów do dokładnej analizy węglanów, przez rozkład kwasami, chwytywanie kwasu węglowego w odbieralniku z ługiem barytowym i miareczkowanie tegoż.

W oznaczeniach węgla w surowcu, przez spalanie w prądzie tlenu, prawie zawsze znajduje się zbyt małe ilości węgla, gdyż ten częściowo spala się także na tlenek. I. Ciochina⁴⁾ poleca w celu usunięcia tego błędu umieszczać pomiędzy piecem do spalań a przyrządem pochłaniającym kwas węglowy rurę kwarcową ogrzaną do 400—600° za pomocą palnika Bunzena.

Wolfram. L. Moser i K. Schmid¹⁾ w analizie żelazo-wolframu ogrzewają dokładnie sproszkowany stop w łódeczce porcelanowej przez 3/4 godziny do ciemnej czerwoności w prądzie czterochloru węgla. Wolfram, żelazo i nieco krzemem ulatniają się jako chlorki i pozostają w odbieralniku z kwasem azotowym. Po wyparowaniu zawartości odbieralnika, wydziela się kwas wolframowy, który po odsączeniu i wymyciu waży się. Tak otrzymany surowy kwas wolframowy zawiera jeszcze nieco żelaza i krzemu, które należy oznaczyć. W tym celu mieszaninę wydymia się 2 razy z salmjakiem i bromkiem amonu. Wskutek tego wydymienia ulatnia się żelazo, podczas gdy WO₃ pozostaje nienaruszony. Zawartość kwasu krzemowego w WO₃ określa się z różnicy po wydymieniu z kwasem fluowodorowym. Mangan pozostaje ilościowo w osadku znajdującym się w łódeczce.

Oznaczenie żelaza można wykonać w przesączu, po wydzieleniu wolframu z uwzględnieniem żelaza utlenionego i ulotnionego. Temu ulatnianiu się żelaza można zapobiec, jeżeli delikatnie sproszkowaną próbę zmiesza się z chlorkiem potasu i dysylacją wykonuje w bardzo słabym czerwonym żarze. Wprawdzie dystylacja trwa wtedy do 2 godzin, lecz żelazo pozostaje całkowicie w łódeczce. Określenie wolframu w stalach wolframowych wykonuje się zupełnie tak samo jak w ferro-wolframie.

Należy jeszcze wspomnieć, że podług Kocha²⁾ można oznaczyć wolfram w ferro-wolframie na podstawie ciężaru gatunkowego, sposobem Arhimedeusza z dostateczną dokładnością, podobnie jak cynę i ołów w stopie do szybkiego lutowania.

Żelazo. Żelazo, podobnie jak miedź da się oznaczyć metodą Knechta i Ewy Hibbert³⁾ chlorkiem tytanu. Sądząc z badań W. G. Emmetta⁴⁾, w celu otrzymania dobrych wyników, trzeba w metodzie tej wykonywać miareczkowanie w temperaturze zwykłej w obecności wolnego kwasu a nadto możliwie szybko miareczkować po dodaniu trójchloru tytanu, gdyż rodanek żelaza i rodanek miedzi w roztworach wodnych dość szybko ulegają rozkładowi. Rozkład ten w temperaturze zwykłej biegnie powoli, z podwyższeniem temperatury wzrasta a dodatek kwasu wpływa zwalniająco.

Jeżeli mieszaniny chlorku miedzi z rodankiem potasu, stoją jakiś czas przed miareczkowaniem, to wskutek wydzielenia się czarnych igielkowatych kryształów rodanku miedzi, — końcowy punkt miareczkowania nie jest wyraźnie widoczny. Z tego względu autor radzi nastawiać roztwór chlorku tytanu podług roztworu chlorku miedzi, przygotowanego w ten sposób, że odważoną ilość elektrolitycznie osadzonej miedzi, rozpuszcza się w kwasie solnym z dodatkiem wody utlenionej, którą następnie niszczy się odpowiednim środkiem redukcyjnym.

¹⁾ Monatsh. 47, 287. (1926) i Z. angew. Chem. 40, (1927).

²⁾ Chem. Ztg. 54—55 (1927).

³⁾ New reduction Methods in volumetric Analysis London (1925).

⁴⁾ J. Chem. Soc. 2059. (1927).

¹⁾ Ber. 60, 326. (1927).

²⁾ Analyst 51. 622.

³⁾ Z. angew. Chem. 40, 462. (1927).

⁴⁾ Z. anal. Chem. 72, 435. (1927).

E. I. Kraus¹⁾ zwraca uwagę na ogłoszony niedawno przez L. Czugaiewa i B. Orełkina²⁾ fakt, że zarówno i dwuwartościowe żelazo oddziaływa z dwumetyloglioksymem, wywołując czerwone zabarwienie, tak, że w pewnych wypadkach w badaniach jonów żelaza na nikiel wspomnianym odczynnikiem mogą zajść nieporozumienia.

Izo-nitrozo-acetofenon $C_6H_5COCH.N.OH$ (Cleisen'a³⁾) nadaje się podług F. Kröhnke'go⁴⁾ do reakcji z jonami żelaza, wywołując nadzwyczaj żywe błękitne zabarwienia. Zapomocą tej metody, łatwo jest rozpoznać 0.3 mg żelaza w 1 l płynu. W porównaniu z tą reakcją, rodanek amonu daje dokładność do 0.05 mg. Kobalt, nikiel, miedź, kadm, ołów i rtęć muszą być usunięte przed badaniem na żelazo.

Trójwartościowe żelazo, tworzy z kwasem salicylowym zabarwienie fioletowe. Reakcja ta jest zdaniem A. Sahaidaczego i M. Rawicza⁵⁾ czulsza od reakcji siarkocyjanku potasu i nadaje się do barwnego oznaczenia żelaza. Kwas winowy, szczawowy i cytrynowy niszczą to zabarwienie.

K. Böttger i W. Böttger⁶⁾ zwrócili uwagę na to, że w jodometrycznym miareczkowaniu żelaza,

przy najtroskliwszym nawet wykonaniu tego miareczkowania, otrzymuje się zbyt dużo żelaza. Dobre wyniki otrzymuje się po wyłączeniu wpływu powietrza¹⁾. Przytem okazało się, że zamiana pomiędzy solą żelaza trójwartościowego i jodem jodu dochodzi do równowagi w ciągu 15 do 20 minut. To określenie, trwające zbyt długo bez dostępu powietrza, można zmienić o tyle, że oznacza się kilkakrotnie nadwyżkę w pracy bez dostępu powietrza a następnie wprowadza odpowiednią poprawkę.

Spostrzeżenie F. L. Hahna i H. Windisch'a²⁾, że w miareczkowem oznaczeniu żelaza małymi ilościami (0.1—0.5 g) jodku, można otrzymać wyniki dobre, używając w miejsce jodku jednowartościowej miedzi, — nie zostało stwierdzone przez K. i W. Böttgerów.

Skrócony sposób określenia żelaza w mosiądzu, podany przez A. Zimmermana³⁾, polega na wydzieleniu miedzi cynkiem metalicznym, przesączeniu i po zakwaszeniu przesącza kwasem siarkowym, zmiareczkowaniu żelaza nadmanganianem potasu. — Sposób ten nie przedstawia nic nowego i nic korzystnego co do skrócenia pracy, bo cynę i ołów, jeśli są obecne, musi się poprzednio usunąć.

Patenty Polskie

z dziedziny technologii chemicznej za rok 1928.

Środki spożywcze.

Kl. 53.

- Roztwory pektynowe.** Sposób oczyszczania — ych zapomocą usuwania ciał wywołujących zmętnienie. Pomosin-Werke G. m. b. H. 1928 r. P. P. 9504. k1
- Ekstrakcja.** Sposób — ji materiałów odżywczych z roślin trawiastych, stosowanych jako materiały wyjściowe do wyrobu miazgi papierowej i podobnych produktów. Mechanical Pulp. Comp. 1928 r. P. P. 9682. g4

Produkty fermentacji.

Kl. 6.

- Drożdże.** Sposób wytwarzania trwałych — y winnych w proszku. Ludwik Spiess i Spółka dla przemysłu fermentacyjnego i rolnego L. Spiess i E. Wassung. Sp. z o. o. 1927 r. P. P. 8220. a18
- Drożdże.** Sposób wyrobu suchych trwałych — winnych. L. Spiess i Sp. dla przemysłu fermentacyjnego i rolnego L. Spiess i E. Wassung. Sp. z o. o. 1927 r. P. P. 8221. a18
- Suszarnia płaska.** Paul Reishauer. 1928 r. P. P. 8279. a8
- Pożywka azotowa** do wyrobu drożdży prasowanych. J. Turski i W. Iwanowski. 1928 r. P. P. 8339. a15

- Sawalla.** Ulepszenie aparatu rektyfikacyjnego — J. J. Gerulewicz. 1928 r. P. P. 8780. b27
- Skażanie spirytusu.** Sposób —. A. Korczyński. 1928 r. P. P. 8972. b29
- Hodowla uodporniona.** Sposób otrzymywania — ej drobnoustrojów butylo-acetonowych oraz alkoholu butyloowego i acetonu. Commercial Solvents Corporation. 1928 r. P. P. 9107. b16
- Ubezwadnianie spirytusu.** Sposób J. Jezierski. 1928 r. P. P. 9133. d4
- Nalewanie cieczy.** Samoczynne urządzenie do — do aparatów do wytwarzania octu. H. Frings. 1928 r. P. P. 9065. e2
- Preparaty suche.** Sposób otrzymywania — ych czystej hodowli drobnoustrojów. H. Heger. 1928 r. P. P. 9419. a18
- Glikoliza.** Sposób tamowania — y komórek żywych. Schering-Kahlbaum A. G. 1928 r. P. P. 9300. a18
- Żele.** Sposób otrzymywania — ów alkoholu etyloowego. H. Ohle i J. Othmar-Neuscheller 1928 r. P. P. 9416. c3

Cukier i krochmal.

Kl. 89.

- Wirówka** do bielienia brył cukrowych. A. Kaczorowski. 1927 r. P. P. 8169. f4
- Kryształ.** Sposób wyrobu — u z cukrów surowych lub melasy. J. J. Naugle. 1927 r. P. P. 8114. h7

¹⁾ Z. anal. Chem. 71, 189. (1927).

²⁾ Z. anal. Chem. 54, 376. (1915).

³⁾ Ber. 20, 656. (1887).

⁴⁾ Ber. 60, 527. (1927).

⁵⁾ Żurn. russk. fiz. chim. Obszcz. 58, 1018.

⁶⁾ Z. anal. Chem. 70, 214. (1927).

¹⁾ Z. anal. Chem. 70, 209. (1927).

²⁾ Ber. 56, 598. (1923).

³⁾ Chem. Ztg. 915. (1927).

WYTWÓRNA PĘDNI, MASZYN I ODLEWNIĄ ŻELIWA
KRAWCZYK I S^{KA}
W ZAWIERCIU

PĘDNIĘ, SPRZĘGŁA CIERNE HILL'A, PRASY FILTROWE,
MIESZADŁA, URZĄDZENIA DO MASOWEGO PRZENOSZE-
NIA MATERJAŁÓW, OKNA ŻELAZNE, ODLEWY ŻELIWNE

PRZEDSTAWICIELSTWA:

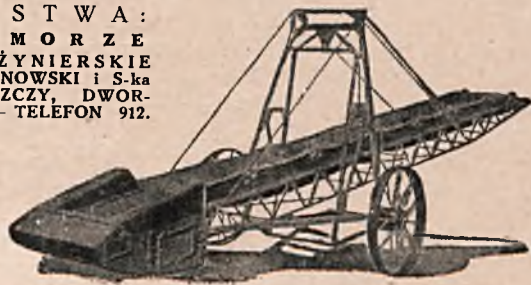
NA WIELKOPOLSKĘ:
BIURO INŻYNIERSKIE ST.
GRABIANOWSKI I S-ka w PO-
ZNANIU, PLAC WOLNOŚCI
14-a. TELEFON: 40-10 i 40-11

NA POMORZE
BIURO INŻYNIERSKIE
ST. GRABIANOWSKI I S-ka
W BYDGOSZCZY, DWOR-
COWA 66. — TELEFON 912.

NA MAŁOPOLSKĘ:
INŻ. J. LOMBARDO, KRAKÓW
SZEWSKA 24. TELEFON 46-20

NA GÓRNY ŚLĄSK I ZA-
GŁĘBIE DĄBROWSKIE:
INŻ. STANISŁAW OKOŃSKI
W SOSNOWCU, ULICA KA-
LISKA 1-c. — TELEFON 6-94.

WŁASNE BIURO W WARSZAWIE, KRUCZA 16 M. 4, TELEFON 105-17



HRUSZOWSKA FABRYKA WYROBÓW KAMIONKOWYCH S.A.

HRUŠOV NAD ODROU CZECHOSŁOWACJA



**Kwasoodporne wyroby kamionkowe
dla wielkiego przemysłu chemicznego**

Aparaty, zbiorniki, maszyny, pompy cen-
tryfugalne i tłokowe, rurociągi, węzo-
wnice, ekshaustory, przetłoczniki auto-
matyczne, grusze cisnące, emulzery, in-
żektory, zawory i t. p. Kwasoodporną
szamota, ogniotrwała szamota. Szamota
dla wurników celulozy, kamienie dla
wurników celulozy i t. p. Młyny bęben-
kowe z twardej kamionki. Płyty do fil-
trowania papieru.

Reprezentacja: B./T. Inż. JÓZEF ELTERMAN, Warszawa, Chmielna 27, tel. 188-10

ZAKŁADY ELEKTRO W ŁAZISKACH GÓRNYCH

SKŁADAJĄCE SIĘ Z ELEKTROWNI O MOCY 110,000 KVA
I FABRYKI **ELEKTROTERMICZNEJ** O MOCY 12,000 KW

WYTWARZAJĄ:

Prąd elektryczny,
karbid,
żelazo-krzem o zawartości 20%, 45%, 75%
i 90% Si, **żelazo-gli-no-krzem** i inne aljaże żelaza, **smole**
pierwszorzędową oraz **wapno** do celów
chemicznych i budowlanych.

WYROBY WŁASNE

IMPORT ZBYTECZNY

BIAŁE OLEJE WAZELINOWE „GALKAR“

BEZ BARWY, SMAKU I ZAPACHU
O WYSOKIM PUNKCIE ZAPALNOŚCI
O NISKIM PUNKCIE KRZEPNIĘCIA

ZASTOSOWANIE:

W PRZEMYSŁE mechanicznym, chemicznym, włókienniczym,
spożywcym, cukierniczym,

OLEUM PARAFINI LIQUIDUM

Olej leczniczy — odpowiadający przepisom najnowszej VI. farmakopei niemieckiej oraz innym obowiązującym farmakopejom



„KARPATY“

SPRZEDAŻ PRODUKTÓW NAFTOWYCH

Spółka z ogr por

Centrala: LWÓW, ul. Batorego 26
Tel. 3-62, 3-64, 9-15

WARSZAWA, Marszałkowska 151
Tel. 172-74, 282-04, 224-81

ODDZIAŁY I SKŁADY W CAŁEJ POLSCE

LIGNOZA

SPÓŁKA AKCYJNA

**NAJWIĘKSZE KRAJOWE
PRZEDSIĘBIORSTWO
DLA WYROBU MATERJA-
ŁÓW WYBUCHOWYCH
I ŚRODKÓW ZAPALCZYCH**



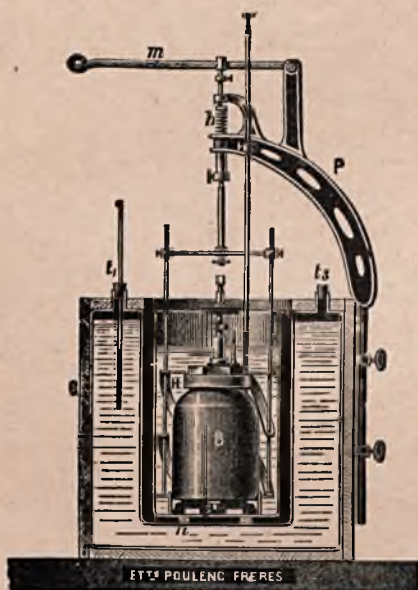
FABRYKI:

**W KRYWAŁDZIE, Powiat Rybnicki
W PNIOWCU, Powiat Tarnogórski
W STARYM BIERUNIU, P. Pszczyński**

GENERALNA DYREKCJA:

**KATOWICE, DWORCOWA 13
TEL. 1355, 1520**

POLECAMY ZE SKŁADU



CHEMIKALJA DO ANALIZ
CZYSSTE I TECHNICZNE

PRZYRZĄDY I SZKŁO
„PYREX“ DLA LABORA-
TORJÓW CHEMICZNYCH
I BAKTERJOLOGICZNYCH

PRZYRZĄDY I CHEMIKALJA
DO KONTROLI TECHNICZNEJ

WYŁĄCZNA SPRZEDAŻ NA POLSKĘ
SZKŁA „PYREX“

ŚRODKI LECZNICZE I OPATRUNKOWE

dla ambulatorjów fabrycznych

PŁYNY MIANOWANE

ŚRODKI DEZYNFEKCYJNE dla przemysłu

WSZELKIE PRODUKTY CHEMICZNE

do celów przemysłowych

KWAS SIARKOWY, NAWOZY SZTUCZNE oraz

ZAPRAWA PYŁOCHŁONNA

powstrzymująca podnoszenie się
kurzu w salach fabrycznych

PRZEMYSŁOWO-HANDLOWE ZAKŁADY CHEMICZNE

LUDWIK SPIESS i SYN

SP. AKC.

WARSZAWA

10-CIOKŁAWISZOWA PISZĄCA MASZYNA DO RACHOWANIA

Dalton

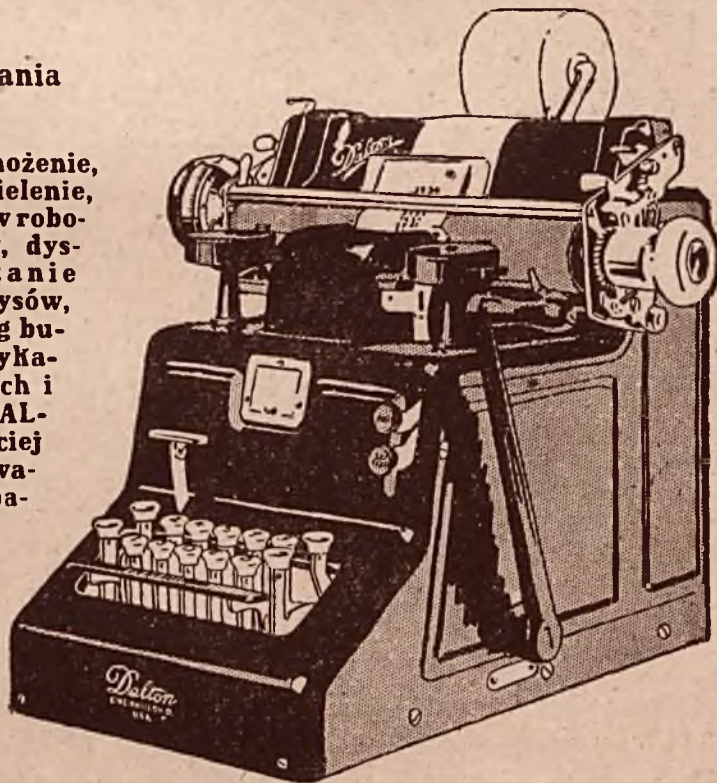
NAJSZYBSZA, NAJPROSTSZA NAJTRWALSZA

JAKĄ KIEDYKOLWIEK GENJUSZ LUDZKI STWORZYŁ!

Wszystkie działania
rachunkowe:

 dodawanie, mnożenie,
 odejmowanie, dzielenie,
 obliczanie kosztów robo-
 cizny, procentów, dys-
 konta, sprawdzanie
 faktur i kosztorysów,
 sprawdzanie ksiąg bu-
 chalteryjnych, wyka-
 zów rachunkowych i
 t. p. wykonywa DAL-
 TON o 98%o szybciej
 od pracy wykonywa-
 nej ręcznie lub pa-
 mięciowo.

Setki tysięcy
tych doskonałych
maszyn w użyciu



Tow. BLOCK-BRUN, Sp. Akc.

WARSZAWA — HOTEL BRISTOL

ODDZIAŁY: Katowice, Kraków, Lwów, Łódź, Poznań, Wilno, Gdańsk

TOWARZYSTWA

LURGI

FRANKFURT NAD MENEM

**INSTALACJE
ELEKTRYCZNEGO
OCZYSZCZANIA
G A Z Ó W**



**DLA WSZYSTKICH
G A Ł Ę Z I
PRZEMYSŁU
CHEMICZNEGO**

SYST. COTTRELL-MÖLLER

**Piece mechaniczne do
prażenia :: Mechaniczne
piece sulfatowe ::
Budowa fabryk
superfosfatu ::
Urządzenia do
fabryk celulozy**



**Nowoczesne urządze-
nia fabryk kwasu siar-
kowego met. in-
tensywnąs. Lurgi
i ulepsz. metodą
kontakt. s. Ten-
telew-Harmuth.**

**Spirale do wypełniania kwasowych wleż absor-
cyjnych — Urządzenia do spiekania rud systemu
Dwight-Lloyd — Aparatura chemiczna i ciepła**

REPREZENTACJA W POLSCE:

DOM HANDLOWY DANIEL KRAUSHAR S.A.

WARSZAWA, Skrzynka 104 — TELEFON 325-55 — Adres Telegraficzny NIEL.