


olejów różnych własności	70%
ozokerytu, to jest parafiny nie krystalicznej	12 „
smoły twardej w pozostałości	18 „

i upatruje właśnie w jakości otrzymanej parafiny brak wszelkich kryteriów rozkładu, przyjąłem do wytłumaczenia tego zjawiska swego czasu, że pod koniec destylacji najcięższych produktów zmienia się rozpuszczalność benzyny w smole (albo odpowiednich par), wskutek tego pod koniec destylacja przegrzaną benzyną przechodzi w typ destylacji przegrzaną parą wodną i przedstawia się jeszcze korzystniej przez to, że para benzynowa posiada w tej samej temperaturze daleko wyższą własną prężność aniżeli para wodna, wskutek czego zarówno P jak i P_n w porównaniu do pary wodnej dla tej samej temperatury się zwiększa, albo, co na jedno wychodzi, można ten sam skutek w niższej temperaturze destylacji wywołać czyli jeszcze bardziej zapobiedz rozkładowi. 

O wadach destylacji parą benzynową, jak to: zużyciu wielkiej ilości benzyny, jak również o trudnem następnie uwolnieniu destylatów od benzyny wspomnę tylko, tak samo jak o projekcie równoczesnego zastosowania pary wodnej i benzynowej, gdyż nie chodziło mi o wyczerpujące opisanie nowej metody, tylko o sposób teoretycznego przedstawienia jednego z najbardziej używanych, a najmniej wyjaśnionych procesów technicznych, pragnąc wskazać tem samem drogę, jak problemy tego rodzaju traktować należy. Jak już w tytule zazaczyłem jest to przyczynek do teorii destylacji, do jej pełnego rozwiązania potrzebna jest znajomość danych fizycznych, które, jak np. prężność pary, mogą i powinny być oznaczone doświadczalnie, aby tem samem słuszność wywodów została sprawdzona.

Chemia indyga i rozwój metod technicznych otrzymywania indyga naturalnego i syntetycznego.

Przez dr. Jana Bieleckiego.

Od czasu słynnej syntezy alizaryny, barwnika marzany, dokonanej w r. 1868 przez Graebego i Liebermanna, i zastąpienia na rynku wszechświatowym tego barwnika naturalnego przez produkt syntetyczny, usiłowania chemików skierowały się, rzecz naturalna, do wyjaśnienia

natury chemicznej i innych wartościowych barwników naturalnych, a w szczególności indyga, jednego z najstarszych i najważniejszych barwników, stosowanych w farbiarstwie i drukarstwie. Historia badań chemicznych nad indygiem stanowi też nie tylko niezmiernie ciekawy i nadzwyczaj ważny rozdział chemii w ostatniej ćwierci ubiegłego wieku, ale również skutkiem tego, że jedna z syntez tego barwnika stała się procesem technicznym, ma wielką doniosłość ekonomiczno-społeczną.

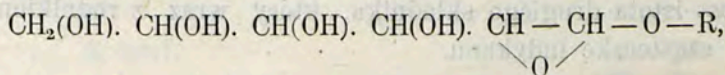
Zanim przejdziemy do indyga syntetycznego, nie odrzeczy przeto będzie zapoznać się wprzód z indygiem naturalnym, jego chemią, sposobami otrzymania, i przytoczyć niektóre dane statystyczne, które pozwolą nam zdać sobie sprawę z wartości ekonomicznej i handlowej tego barwnika, i wytworzyć sobie obraz warunków, w jakich rozpoczyna się walka między produktem naturalnym a sztucznym.

I. Indygo naturalne.

Indygo znajduje się w stanie glukozydu, zwanego indykanem, w liściach roślin z rodzaju *Indigofera*, uprawianych głównie w Bengalu, Kurpah, na Jawie i w Guatemali. Znajomość chemii indykanu wobec technicznego otrzymywania indyga syntetycznego przedstawia nie tylko teoretyczne, ale i wielkie znaczenie techniczne. Wyjaśnienie budowy chemicznej indykanu musiała poprzedzić znajomość budowy glukozydów wogóle.

Glukozydami zowią produkty kondensacyi przynajmniej jednej cząsteczki heksozy, pentozy lub wogóle węglowodanu z jedną cząsteczką innego ciała, mającego własności kwaśne lub zasadowe. Mogą to być fenole, lub związki amidowe, a nawet węglowodany. Glukozydem lewulozy np. jest cukier trzcinowy.

Sposób połączenia rodnika węglowodanu z cząsteczką innego związku w prostych glukozydach wyjaśnił L. Marchlewski ¹⁾. Proste glukozydy, t. j. złożone z 1 cz. heksozy i 1 cz. innego związku, nie będącego jednak węglowodanem, jak się okazało, nie zawierają grupy aldehydowej, ani acetonowej. Wzór budowy ich przedstawia się więc w sposób następujący:

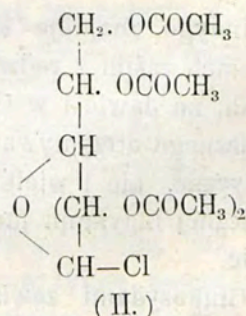
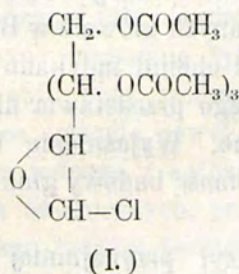


¹⁾ Journ. Chem. Soc. Londyn, 1893, 1137.



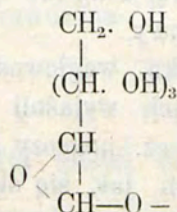
gdzie R oznacza związek fenolowy lub zasadowy, złączony z resztą glukozy ¹⁾.

Wzór ten znalazł poparcie, z jednej strony, w pracach Lobry de Bruyna i jego uczniów nad działaniem ługów na glukozę i inne podobne węglowodany, a z drugiej—w badaniach samego Marchlewskiego nad budową acetochlorohydrozy ²⁾ (produkt kondensacyi chlorku acetylu i glukozy), która przez kondensację z solami potasowymi lub sodowymi fenolów lub węglowodanów daje sztuczne glukozidy, identyczne z niektórymi produktami naturalnymi. Można przeto śmiało przyjąć, że budowa acetochlorohydrozy jest zasadniczo podobna do budowy glukozydów. A ponieważ przez utlenianie produktów przemiany acetochlorohydrozy pod wpływem alkaliu nie otrzymuje się kwasu śluzowego, który powinienby powstać, gdyby przez działanie ługów na acetochlorohydrozę tworzyła się galaktoza, należy dla acetochlorohydrozy przyjąć wzór (I), a wykluczyć



drugi możliwy.

Nie może więc być wątpliwości, że grupa poniższa atomów



znajduje się też w indykaniu. Pozostaje jedynie jeszcze rozstrzygnąć, jaka jest istota drugiego składnika, który wraz z rodnikiem glukozy tworzy cząsteczkę indykanu.

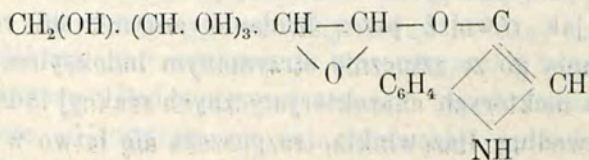
¹⁾ Ber. 1893, 2928.

²⁾ Rozprawy Wyd. mat.-przyr. Akademii Umiej. w Krakowie, tom XXXII, str. 309 (1896 r.).

Do niedawna jeszcze przyjmowano ogólnie, że indykan jest wprost glukozydem bieli indygowej (leukoindygoty), a więc, że pod wpływem kwasów lub enzymów rozkłada się on na glukozę i biel indygową, która następnie utlenia się na indygotynę. Pogląd ten jednak jest niesłuszny i wprost dziwnym jest, jak mógł powstać wobec badań Schuncka i Römera, którzy jeszcze w r. 1879 wykazali, że w razie rozkładu indykanu kw. solnym, w nieobecności środka utleniającego, tworzy się związek, którego nie można wcale zamienić na indygotynę za pomocą utleniania. A więc produktami rozkładu indykanu pod wpływem kwasów nie są leukoindygoty i glukoza. Nadto, Schunck i Römer ¹⁾ dowiedli, że indygotyna tworzy się z indykanu przez działanie nań kwasu solnego, ale w obecności środka utleniającego, a więc, że dwa czynniki—jeden hydrolizujący, a drugi utleniający—są potrzebne jednocześnie do wytworzenia indygotyny.

Pomimo tych badań klasycznych, dopiero kilka lat ostatnich rzuciło nowy snop światła na chemię indykanu. Na początku r. 1898 L. Marchlewski wygłosił nową teorię budowy indykanu ²⁾, którą najświeższe badania zupełnie potwierdzają.

Według tej teorii, indykan nie zawiera w sobie całej cząsteczki indygotyny pod jakąkolwiekby postacią; podczas hydrolizy indykanu zachodzi równocześnie proces kondensacyi, skutkiem którego tworzy się indygotyna. Związkiem macierzystym indygotyny jest indoksył, a skutkiem tego zbudowana ona być musi w myśl schematu:



Skondensowana tu jest jedna cząsteczka indoksyłu z jedną cząsteczką glukozy z wydzieleniem 1 cząsteczki wody, która się tworzy kosztem jednego atomu wodoru z glukozy i grupy hydroksylowej z indoksyłu, lub odwrotnie.

¹⁾ Ber. 12, 2311.

²⁾ Journal of the Society of Chemical Industry, 1898, Nr 5, vol. XVII
Note on the constitution of indican and some derivatives of indigotin, by Leon Marchlewski, Ph. D., and L. G. Radcliffe.

Hypotetyczny ten wzór indykanu Marchlewskiego tłumaczy z łatwością zachowanie się jego pod działaniem kwasów w nieobecności środków utleniających, jak i tworzenie się zeń indygotyny i glukozy pod wpływem kwasów i środka utleniającego. Rzuca też światło na tworzenie się indyrubiny z indykanu w pewnych warunkach, gdyż jeden ze składników potrzebnych do syntezy indyrubiny, mianowicie indoksył, jest już obecny, a drugi, izatyna, łatwo może powstać przez energiczniejsze działanie na indykan. Pogląd taki na budowę indykanu jest również prawdopodobny i z fizyologicznego punktu widzenia. Przedstawia analogię do wzoru kwasu indoksylosulfonowego, czyli estru sulfonowego indoksyłu, który, jak wiadomo, napotyka się w wydzielinach organizmu zwierzęcego, będąc prawdopodobnie produktem rozkładu ciał białkowych. Nie jest przeto wykluczone, że w niektórych gatunkach roślin produktem rozkładu białka bywa również indoksył, który w tym razie zobojętnia się przez kondensację z glukozą. Proces taki jest tem prawdopodobniejszy, iż wiadomo, że rośliny i zwierzęta wytwarzają często z białka związki chemiczne bardzo pokrewne, jak np. filoporfirynę i hematoporfirynę.

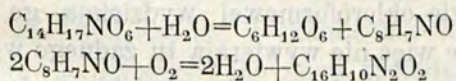
Do podobnego poglądu, że drugim składnikiem indykanu, oprócz glukozy, jest indoksył, a nie biel indygowa (leukoindygotyna), doszedł niezależnie od Marchlewskiego i na innej drodze I. I. Hazewinkel, dyrektor stacyi doświadczalnej do badania indyga w Klaten, na Jawie ¹⁾. Wnioski swoje wyprowadza, z jednej strony, z badania własności produktu otrzymanego przez fermentację techniczną liści *Indigofera leptostachya*, jak również przez działanie enzymu na roztwór indykanu, i porównania go ze sztucznie otrzymanym indoksyłem, a z drugiej—na podstawie niektórych charakterystycznych reakcyj indoksyłowych. Indoksył ów, według Hazewinkla, rozpuszcza się łatwo w kwasach, wodzie, eterze i chloroformie, tworzy w roztworze alkalicznym już na powietrzu, w kwaśnym zaś, przy pomocy środków utleniających—indygo. Z izatyną, aldehydem benzoesowym i kwasem pyrowinnym daje odpowiednie indogenidy. Związków tych jednak w stanie czystym Hazewinkel nie zdołał wydzielić i nie poddawał analizie elementarnej.

Drugie z kolei potwierdzenie teorii Marchlewskiego przedstawiają prace S. Hoogewerffa i H. Ter Meulena nad indykanem ²⁾. Wydzielili

¹⁾ Chemiker Zeitung. 1900, 38, 409—411.

²⁾ Rec. trav. chim. Pays Bas. 19, 166—72 (1900 r.).

oni z liści *Polygonum tinctorium* lub *Indigofera leptostachya* czysty indykan pod postacią kryształów ortorombicznych, zawierających trzy cząsteczki wody. Topią się w 51°, a bezwodne — w 100—102°. Indykan krystaliczny jest bardzo łatwo rozpuszczalny w wodzie, alkoholu etylowym, metylowym, acetonie, mało rozpuszczalny w eterze, benzolu, chloroformie i siarczku węgla. Nie działa na roztwór Fehlinga, ale reaguje z roztworem Tollensa. Odpowiada wzorowi $C_{14}H_{17}NO_6$, a więc zgadza się z wzorem Marchlewskiego. Traktując wodny roztwór indykanu kw. solnym w obecności śladu $FeCl_3$ i przeprowadzając powietrze, otrzymują 91% indyga, które oblicza się według następujących równań:



Ciekawe są spostrzeżenia Schuncka, który przed kilku miesiącami porównywał nadesłany mu przez Hoogewerffa i Ter Meulena krystaliczny indykan ze swoim indykanem amorficznym ¹⁾. Ten ostatni nazywa α -indykanem, a produkt krystaliczny — β -indykanem. Jak się okazało, obadwa są rozpuszczalne w alkoholu, eterze i wodzie, ale gdy roztwór α -związku pod wpływem ługów zabarwia się na żółto, a z octanem ołowiu daje żółty osad, β -związek w podobnych warunkach daje białe zabarwienie i biały osad. Dalej, przez rozkład mocnymi kwasami w obecności słabo utleniającego środka α -związek daje błękit indygowy (indygotyne), czerwień indygową (indyrubinę) i rodzaj cukru, nieidentycznego z glukozą, a β -związek w tym przypadku zamienia się na indygotyne i glukozę. Pod wpływem wrzących ługów i przez odpowiednie traktowanie α -indykan nie daje wcale błękitu indygowego, lecz tylko czerwień indygową, podczas gdy β -indykan, według Hoogewerffa i Ter Meulena, nie ulega działaniu ługu.

Pomimo to wszystko, Schunck uważa β -indykan za produkt przemiany α -indykanu, albowiem Hoogewerff i Ter Meulen do izolowania β -związku stosowali wysoką temperaturę i silnie działające odczynniki, podczas gdy on operował w całkiem odmiennych warunkach.

Poznawszy wszystkie dotychczasowe badania chemiczne, dotyczące glukozydu indykanu, przejdziemy teraz do sposobów otrzymania indyga naturalnego.

¹⁾ Chem. News, 82, 176—177 (Październik 1900).

Po dokonaniu zbiorów liści indygowych, które mają miejsce w miesiącu czerwcu (zasiewy odbywają się w lutym), przystępują do ekstrakowania barwnika. W tym celu moczą naprzód liście w kadziach pełnych wody w ciągu mniej więcej doby. Zachodzi wówczas fermentacja, która, jak to wykazał Molisch i niezależnie od niego Bréaudat, jest procesem czysto diastatycznym. Bréaudat wykazał też, że w fermentacji tej mają udział kolejno dwa enzymy. Dowodem tego są następujące doświadczenia:

1° liście gotowane i macerowane w temperaturze 37° w ciągu 18 godzin nie dają barwnika, podczas gdy liście nieogrzewane, lecz macerowane w wodzie chloroformowej wydzielają go po 45 minutach mieszania. Bakterie więc nie wywierają tu żadnego wpływu; fermentacja zachodzi jedynie pod wpływem diastaz, które się rozkładają przez działanie ciepła;

2° po wyciągnięciu liści mocnym alkoholem pozostałość, mączona w wodzie chloroformowej, wydziela jeden *enzym hydrolizujący*, który rozszczepia indykan, i drugi—*oksydazę*, która przeprowadza biał indygową (jak to przypuszczał i Bréaudat) w indygo, o ile środowisko jest alkaliczne.

Otrzymany od fermentacji roztwór koloru zielonawo-żółtego dekantują, dodają doń wody wapiennej i ubijają w ciągu 2—3 godzin. Strącone indygo gotują kilka razy, filtrują, dzielą na bochenki chlebowe, które wytłaczają i suszą w cieniu. Jest to w ogólnych zarysach stary sposób otrzymywania indyga naturalnego.

W ten sposób otrzymane indygo zawiera 40—60% indygotyny. A ponieważ wydajność indyga z rośliny wynosi zaledwie $\frac{1}{4}\%$, oczywiście jest, że dla zaspokojenia konsumcyi wszechświatowej potrzebne są bardzo wielkie obszary pod uprawę roślin indygowych. Według Rawsona, w Indjach pod uprawą indyga znajduje się 120—160000 hektarów, w czym jest ulokowany kapitał 125000000 franków, a z tego ryje do $1\frac{1}{2}$ miliona mieszkańców.

Całkowitą produkcję roczną głównych centrów uprawy indyga można ocenić na jakie 71 milionów fr., z czego wypada na Bengal 40, na Kurpah—21, na Jawę— $6\frac{1}{4}$ i na Guatemalę— $3\frac{3}{4}$ miliona.

Według danych statystycznych Feuerleina z Sztuttgartu, średnia produkcya roczna indyga od r. 1889 do 1898 przedstawia się w sposób następujący:

	Wywóz	Indygo	Indygotyna 100%-owa
Bengal	3928,3 tonn	50%-we	1964160 kg
Kurpah	2848,4 „	40%	1139520 „
Jawa	600 „	60%	360000 „
Guatemala	600 „	40%	360000 „

czyli razem 7977 tonn indyga handlowego, albo 3783680 kg indygotyny 100%-owej.

Pod wpływem paniki, jaka zapanowała w świecie handlowym i rolnym, zajmującym się sprzedażą i uprawą indyga naturalnego, wskutek wprowadzenia do farbiarstwa indyga syntetycznego, a na podstawie badań naukowych Bréaudata i Molischa nad warunkami przemiany indykanu, znajdującego się w tkankach rośliny, na indygo i glukozę, została niedawno wypracowana nowa metoda ekstrahowania indyga, dająca nieporównanie lepsze rezultaty, a którą opatentował Calmette. Gdy według starego sposobu, z 1000 kg liści roślin *Indigofera* otrzymywano około 1 kg indyga handlowego, zawierającego 40 — 72% indygotyny, nowa metoda pozwala otrzymać z tejże ilości liści sześć razy więcej indyga i przytem bogatszego w indygotynę. Nowy ten sposób ¹⁾ ekstrahowania indyga polega na następujących operacjach:

1° rozcierają między drewnianymi lub metalicznymi walcami tkanki roślin indygowych;

2° zbierają ściekającą miazgę w głębokie kadzie, napełnione czystą wodą, aby zapobiedz przedwczesnemu straceniu indyga przez sole wapienne, zawarte w zwykłej wodzie. Kadzie są zaopatrzone w mieszadła, które utrzymują płyn w ruchu w ciągu odpowiedniego czasu, zależnego od temperatury wody i rodzaju użytych roślin indygowych;

3° płyn wolny od resztek roślinnych i zawierający w roztworze indykan wraz z diastazami wprowadzają z kolei do kadzi drewnianych lub metalicznych, które są przykryte, aby się nie mogły dostać i rozwijać redukcyjnie działające bakterye, dodają następnie bardzo małą ilość wapna, baryty, magnezyi lub jakiegokolwiek węglanu alkalicznego albo alkaliczno-ziemnego. Kadzie te zaopatrzone są nadto w urządzenia, które pozwalają na szybkie stracenie błękitu indygowego, albo przez ciągłe wprowadzanie ściśnionego powietrza filtrowanego, albo za pomocą spadków kaskadowych w szeregu kadzi, ustawionych jedna nad drugą;

¹⁾ Patent francuski 300826, z d. 31 maja 1900 r.

4° błękit indygowy, zebrany na płótnie prasy filtrowej, wytłaczają w chleby różnej wielkości i suszą w piecu w 75°C, dopóki nie pozostanie jeszcze 5—7% wody.

Wydajność indyga z roślin zwykle uprawianych dosięga, według tej metody, 6,6—8 kg na 1000 kg liści, a może dojść do 10 kg z roślin lepszych gatunków, zbieranych bezpośrednio przed kwitnięciem. Indygo w ten sposób otrzymane zawiera najmniej 80—82% indygotyny, a ilość wody nie przewyższa 7%.

Istota tej nowej metody, jak widzimy, polega na wykluczeniu wszelkich bakterij, którym przypisywano dotychczas zdolność rozszczepiania indykanu na indygo i glukozę, i na strąceniu błękitu indygowego przez działanie kolejne diastaz hydrolitycznej i utleniającej, które istnieją już w samym soku komórkowym roślin indygowych, a uwalniają przez roztarcie komórek roślinnych.

Według innych wreszcie, dodanie diastazy utleniającej, jak np. lakkazy (fermentu gumy arabskiej), powoduje ilościowe rozszczepienie glukozydu; dodanie zaś podczas utleniania nadtlenu wodoru (H_2O_2) zwiększa szybkość tworzenia się błękitu indygowego.

Przyszłość jedynie zadecyduje, o ile pod wpływem metody Calmettea lub innych ulepszeń indygo naturalne zdoła zdobyć swe pierwotne stanowisko, zagrożone przez indygo syntetyczne.

(c. d. n.)

Z PRACOWNI NAUKOWYCH.

Kondensacya rezorcyny z chlorkiem benzylu.

W r. 1898 podałem wiadomość ¹⁾ o otrzymaniu nowego ciała czerwonego, mocno fluoryzującego w roztworach alkalicznych. Ponieważ, nie zajmując się wtedy budową i nazwą danego ciała, popełniłem błąd we wzorze jego, przeto dało to powód R. Meyerowi do krytyki mojej wiadomości ówczesnej.

Nie mam powodu do cofania moich spostrzeżeń doświadczalnych, a zdaje mi się, że mogę obecnie wypowiedzieć zdanie o naturze chemicznej substancji. Jeżeliby to zdanie okazało się z czasem błędem, chętnie je odwołam.

Ciało wymienione otrzymałem przez kondensacyę rezorcyny z chlorkiem benzylu na kąpieli wodnej. Ogrzewając oba ciała działające otrzymuje się z początku masę ciemno-czerwoną, która coraz bardziej się wyjaśnia i osta-

¹⁾ Berichte 31, 310.