

Milona nie zachowuje się tak prawidłowo. Albumozy wtórne dają czasem silniejszą reakcję, czasami wyraźniej niż protoalbumozy. Peptony rozpuszczalne w alkoholu silniej niż peptony nie rozpuszczalne. Reakcja biuretowa, polegająca, jak wiadomo, na różowym zabarwieniu soli miedziowych w roztworze zasadowym, również się waha bez porządku. Reakcja Adamkiewicza jest na wzór siarkowej reakcji coraz słabsza; reakcja Molischa tak konsekwentną nie jest. Nie potrzeba chyba dodawać, że reakcje polegające na nierozpuszczalności występują coraz słabiej w ciałach zbliżających się do ostatnich granic trawienia.

Zachowanie się reakcyj barwnikowych wskazuje natomiast, że w cząsteczce białka zachodzą rozmaite zmiany w czasie trawienia, że nie rozkłada się ona jednolicie, raczej pewne grupy zostają, inne oddzielają się szybko.

Badanie produktów trawienia nie ograniczyło się do poznawania reakcyj. Starano się obliczyć ilość i czas powstawania tych ciał. I tu znowu badacze doszli do wniosku, że trawienie nie jest systematycznym, powolnym rozkładem, w którym białko niby rozkwitła róża po trochu gubi listki. Przeciwnie: białko w pierwszej godzinie trawienia rozpada się już na stosunkowo drobne cząsteczki, które potem zachowują się bardzo odpornie względem soków trawiących i rozłożyć się nie dają. Ilość ich jest bardzo zmienna i bardziej zależy od ilości pepsyny lub trypsyny, niż długości trawienia (Zuntz).

(dok. nast.)

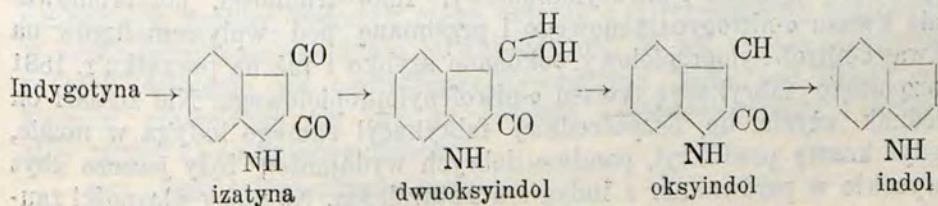
## Chemia indyga i rozwój metod technicznych otrzymywania indyga naturalnego i syntetycznego

przez dr. Jana Bieleckiego

(Dokończenie.)

### II. Indygo syntetyczne.

Wstępem do syntez indyga było dokładne poznanie przez Baeyera stopniowych przemian, jakim podlega indygo naturalne. Rozszczepienie to indyga na szereg związków prostszych wyrazić możemy za pomocą następujących wzorów:





Indygotyna utlenia się na izatynę, która poddana umiarkowanej redukcji przechodzi w dwuoksyindol; przez dalszą energiczniejszą redukcję powstaje oksyindol, a ten z pyłkiem cynkowym redukuje się na indol.

Poznawszy te kolejne szczeble rozkładu indyga naturalnego, Baeyer zdołał w r. 1870 z uczniem swoim Emmerlingiem za pomocą trójchlorku fosforu przeprowadzić odwrotnie izatynę w indygo i tem samem wytworzył po raz pierwszy sztuczną indygotynę. Synteza ta stała się dopiero całkowitą, gdy w d. 6 czerwca 1878 r. Baeyer dokonał jeszcze i syntezy samej izatyny z kwasu fenylooctowego. Nie miała ona jednak żadnego znaczenia technicznego, podobnie jak i tworzenie się indyga przez ogrzewanie orto-nitroacetofenonu z wodzianem sodu i wapnia i pyłkiem cynkowym, które zauważyli w r. 1870 Emmerling i Engler. Wydajności, według obu tych syntez, są również nadzwyczaj małe, jak i w syntezie Nenckiego, który w r. 1875 za pomocą ozonu przeprowadził indol, zawieszony w wodzie, bezpośrednio w indygo.

Pierwsza synteza, która obiecywała przybrać konkretne kształty i w przemyśle, została wynaleziona przez Baeyera na początku r. 1880. Chcąc otrzymać aldehyd o-nitrofenylooctowy, Baeyer gotował bromek kwasu o-nitrocynamonowego z ługami i zauważył przytem tworzenie się indyga. Bliższe zbadanie tej reakcyi doprowadziło go do odkrycia kwasu o-nitrofenylopropionowego i do otrzymania zeń indyga. Pierwszy patent na indygo syntetyczne został wzięty 19 marca r. 1880.

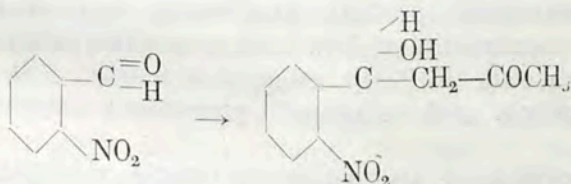
Kwas o-nitrofenylopropionowy, jako pochodna kwasu cynamonowego, który otrzymywano, według reakcyi Perkina, z aldehydu benzoesowego, był łatwo dostępny. Aldehyd benzoesowy, stosowany obficie w fabrykacyi barwników, wytwarzano z łatwością z toluolu. Fabryka badeńska aniliny i sody i fabryka barwników dawniej Meister, Lucius i Brüning, które nabyły patent Baeyera, poczęły ulepszać tę syntezę pod względem technicznym.

Naprzód, zamiast metody Perkina, zastosowano chlorek benzalu ( $C_6H_5CHCl_2$ ) i octan sodowy do otrzymywania kwasu cynamonowego, skutkiem czego ten ostatni stał się produktem bardzo tanim. Drogo jednak kosztował z początku kwas o-nitrocynamonowy, ponieważ podczas nitrowania, według zwykłych metod, tworzy się przeważnie para—pochodna, nie mająca żadnego znaczenia dla fabrykacyi indyga. Dopiero przez nitrowanie estru kwasu cynamonowego zdołano 70% kwasu przeprowadzić w kwas o-nitrocynamonowy. Inne trudności, jak bromowanie kwasu o-nitrocynamonowego i przemianę pod wpływem ługów na kwas o-nitrofenylopropionowy, pokonano szybko i już na początku r. 1881 rozpoczęto fabrykację kwasu o-nitrofenylopropionowego. Nie znalazł on jednak użycia do bezpośredniej fabrykacyi samego indyga w masie, gdyż koszty produkcyi, pomimo dobrych wydajności, były jeszcze zbyt wysokie w porównaniu z indygiem naturalnym. Na mocy własności zau-



ważonej przez Caro, że ksantan sodowy ( $\text{CS} \begin{smallmatrix} \text{SC}_2\text{H}_5 \\ \text{ONa} \end{smallmatrix}$ ) w obecności ługów przemienia go na indygo, znalazł zastosowanie w drukarstwie, szczególnie do wytwarzania delikatnych wzorów, które bardzo trudno było otrzymać według dawniej stosowanego sposobu. W handlu nazywał się wprost „kwasem propiolowym“.

Drugą z kolei pod względem technicznym ważną, a zarazem nadzwyczaj ciekawą i prostą jest synteza indyga Baeyera i Drewsena z r. 1882. Aldehyd *o*-nitrobenzoesowy z acetonem dają w obecności ługu indygo w obfitej ilości. Mechanizm tej reakcji polega na tem, że aldehyd *o*-nitrobenzoesowy i aceton tworzą naprzód połączenie aldolowe, mianowicie keton *o*-nitrofenylomleczny,

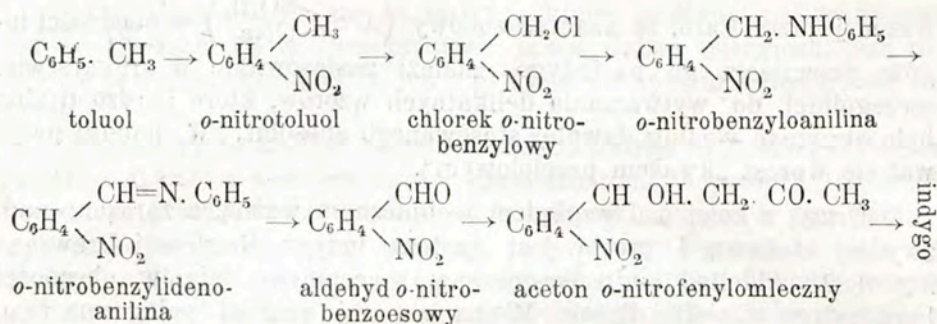


który pod wpływem ługu przechodzi szybko w indygo i kwas octowy.

Metodę tę pod względem technicznym opracowywały również firmy badenska i höchsteńska. Chociaż tworzenie się indyga, według tej metody, zachodziło łatwiej, niż z kwasu cynamonowego, ale otrzymanie aldehydu *o*-nitrobenzoesowego w sposób racjonalny, przedstawiało ogromne trudności. Przez bezpośrednie bowiem nitrowanie aldehydu benzoowego, pomimo różnorodnych odmian procesu, otrzymuje się przeważnie związek meta-nitro obok nieznacznych ilości związku *o*-pochodnego. Nie lepiej się rzecz ma, gdy wychodzimy z chlorku *o*-nitrobenzylowego, który można otrzymać przez nitrowanie chlorku benzyloвого. Pozostawała możliwość *o*-nitrotoluolu naprzód chlorować, a następnie utlenić na aldehyd *o*-nitrobenzoesowy. Ale i tutaj dokładne schlorowanie *o*-nitrotoluolu i dalsze obrobienie otrzymanego produktu przedstawiały z początku trudności nie do pokonania. Dopiero zaledwie w r. 1896 firma Meister, Lucius i Brüning w Höchst nad Menem doszła do metody technicznej przemiany *o*-nitrotoluolu na aldehyd *o*-nitrobenzoesowy. Polega ona na traktowaniu otrzymanej przez chlorowanie *o*-nitrotoluolu mieszaniny pochodnych chlorowych aniliną lub kwasem sulfonowym aniliny, wskutek czego chlorek *o*-nitrobenzylowy przechodzi w *o*-nitrobenzylanianinę, którą łatwo oddzielić. W ten sposób otrzymany związek utleniają na *o*-nitrobenzylidenoanilinę, która pod działaniem kwasów rozszczepia się już na aldehyd *o*-nitrobenzoesowy i anilinę, albo raczej kwas anilinosulfonowy.

Oto obraz schematyczny tych reakcji:

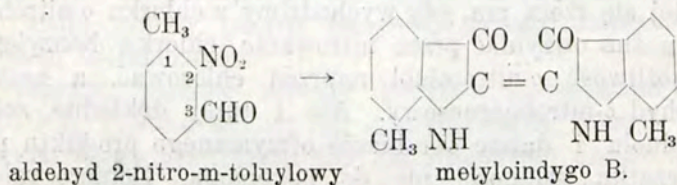




Metodę otrzymywania indyga z aldehydu *o*-nitrobenzoesowego firma Kalle i Sk-a zużytkowała w r. 1893 do celów drukarskich. Zdolała ona nierozpuszczalny produkt przejściowy, mianowicie *o*-nitrofenylolaktoketon przeprowadzić w łatwo rozpuszczalne połączenie z siarczynem kwaśnym sodu ( $\text{NaHSO}_3$ ), zwanym w handlu „sólą indygową.“ Co do łatwości użycia „sól indygowa” przewyższa znacznie „kwas propiolowy.“

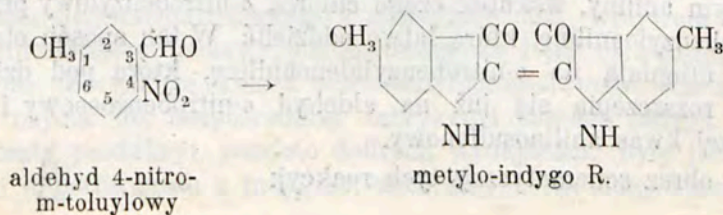
Nowe rozwiązanie sposobu otrzymywania aldehydu *o*-nitrobenzoesowego podała w r. 1897 firma Société des usines du Rhône anct. Gilliard, Monnet i Cartier w Lyonie. Używając dwutlenku manganu ( $\text{MnO}_2$ ) i kwasu siarczanego średniej koncentracji do utleniania, zdolala ona różne pochodne metylowe benzolu przeprowadzić bezpośrednio w aldehydy. Z szeregu związków badanych najważniejszymi są *o*-nitro-meta-ksylole, doprowadziły bowiem do praktycznej syntezy indyga i dwu jego homologonów.

Jeden z homologonów – to t. zw. metyloindygo B, pochodna aldehydu *o*-nitro-*m*-toluylowego



Jest identyczne z indygiem, otrzymanem z *o*-toluidyny, według metody Heumanna. Barwi bardziej zielono, niż indygo zwykłe.

Drugi homologon, zwany metyloindygiem R, pochodzi od aldehydu wzoru następującego:





Pomimo swej nadzwyczajnej prostoty i nawet w najbardziej udoskonalonej formie metoda firmy lyońskiej otrzymywania aldehydu *o*-nitrobenzoesowego z *o*-nitrotoluolu nie może oddać w obecnej chwili rzeczywistych usług w fabrykacji indyga na wielką skalę. Przeszkodą na razie nie do zwalczenia jest brak na rynku odpowiedniej ilości surowego materiału, t. j. toluolu.

Według H. Bruncka <sup>1)</sup>, produkcja roczna węglowodorów benzolu i toluolu wynosi 25—30000 tonn. A że przeciętny stosunek benzolu do toluolu ma się jak 4:1, otrzymujemy więc 5—6000 tonn toluolu rocznie, które jednak zaledwie wystarczają na pokrycie obecnego zapotrzebowania przemysłu chemicznego. Chcąc przeto fabrykować indygo z toluolu, należałoby wytworzyć nowe ilości tego materiału surowego, a tem samem umożliwić jednocześnie konsumpcję czterokrotnie większej ilości benzolu, niż obecnie zużywana. Ponieważ do wyprodukowania 1 *kg* indyga potrzeba koło 4 *kg* toluolu, wynika, że całkowita produkcja obecna toluolu wystarczyłaby najwyżej do pokrycia czwartej części wszechświatowej konsumpcji indyga, którą oceniają na jakie 5 milionów kilogramów (100%) rocznie. Należałoby więc zwiększyć czterokrotnie obecną produkcję węglowodorów smołowych, aby umożliwić zastąpienie indyga naturalnego produktem syntetycznym.

Wobec takiego stanu rzeczy dochodzimy do wniosku, że wszystkie powyżej opisywane metody nie nadają się do fabrykacji indyga w takich ilościach, które mogłyby doprowadzić do zupełnego wyrugowania z handlu indyga roślinnego.

Potrzeba na to łatwiej dostępnego, a przedewszystkiem w dostatecznej ilości znajdującego się materiału surowego.

Tym warunkom odpowiada najzupełniej synteza K. Heumanna z r. 1890. Polega na topieniu fenyloglikokolu (produkt reakcji kwasu jednochlorooctowego i aniliny) z wodzianem potasu, przyczem tworzy się sól alkaliczna indoksylu, który w wodzie i pod wpływem prądu powietrza przemienia się całkowicie na indygo.

Dzięki tej nowej syntezie, kwestya technicznego otrzymywania indyga weszła na nowe i powiedzmy odrazu, pomyślne tory. W rękach firmy badeńskiej i höchsteńskiej, które i ten wynalazek nabyły, synteza Heumanna stała się przedmiotem ciągłych badań i ulepszeń technicznych. Pierwsze nadzieje, pokładane w fenyloglikokolu, okazały się wprawdzie złudne, gdyż wydajności indoksylu, a wskutek tego i indyga, były niezadawalniające. Nie lepiej się zachowywały i inne glicyny, jak tolyloglicyna, ksyloglicyna, a także glicyny naftyaminów. Trudność tę jednak wkrótce pokonał sam Heumann, topiąc z wodzianem potasu zamiast fenyloglikokolu, kwas fenyloglikokolo-orto-karbonowy, t. j.

<sup>1)</sup> Ber. 1900 r., Sonderheft.



glikokol kwasu antranilowego ( $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{NH} \cdot \text{CH}_2\text{COOH} \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$ ). Wskutek obecności grupy karboksylowej w pierścieniu benzolowym, tworzenie się drugiego jądra cyklicznego jest znacznie ułatwione i całkiem zadowalające. Związek, jaki się tworzy w tej reakcji, jest to kwas indoksylowy.

Z wprowadzeniem do syntezy kwasu fenyloglikokolo-o-karbonowego powstała kwestya otrzymania tanio kwasu antranilowego i jednochlorooctowego. Pierwszy z nich otrzymywano z początku z o-nitrotoluolu, który bądź utleniano na kwas o-nitrobenzoesowy i następnie redukowano, bądź odwrotnie, redukowano naprzód do o-toluidyny, a następnie, zabezpieczwszy grupę  $NH_2$ —za pomocą np. grupy acetylowej utleniano już na kwas antranilowy. Droga ta, oczywiście, przedstawiała te same trudności, co i fabrykacya indyga z aldehydu o-nitrobenzoesowego.

Obrano wskutek tego inną drogę, która prowadzi od kwasu ftałowego do antranilowego. Opierając się na badaniach A. W. v. Hofmanna, który wykazał osobliwe działanie alkalicznego roztworu bromu na amidy, Hoogewerff i von Dorp zdołali w r. 1890 imid kwasu ftałowego przeprowadzić w kwas antranilowy. A ponieważ kwas ftałowy otrzymuje się z naftalinu, zdobyto więc odrazu nową i pewną podstawę do wielkiej fabrykacyi indyga. Od tej chwili wzrosły nadzieje prędkiego zastąpienia indyga naturalnego indygiem syntetycznem.

Naftalin można mieć w dowolnej ilości do rozporządzenia. Jeżeli przyjmiemy bowiem, że dwie trzecie części ogólnej produkcyi rocznej smoły gazowej zostaje obrobione na węglowodory i że ta ilość, według pewnych i ścisłych obliczeń, zawiera 40—50 000 tonn naftalinu, gdy tymczasem z tego, odpowiednio do zapotrzebowania obecnego, tylko jakie 15 000 tonn zostają wydzielone, to jasnem i oczywistem jest, że do celów fabrykacyi indyga pozostaje przynajmniej 25 000 tonn naftalinu, które dotychczas, z braku zastosowania, albo spalano na sadze, albo pozostawiano rozpuszczone w olejach ciężkich. Nową tę ilość naftalinu można tymczasem wydzielić w podobny sposób, jak i dotychczasowe 15 000 tonn.

Przemiany naftalinu na kwas ftałowy dokonywano od lat 20 za pomocą utleniania kwasem chromowym. W ten sposób jednak otrzymany kwas ftałowy był jeszcze za drogi. Usiłowano przeto utlenienie naftalinu uczynić procesem tańszym. Dokonał tego E. Sapper, chemik firmy badeńskiej, przez zastosowanie nowej metody, polegającej na ogrzewaniu naftalinu z silnie stężonym kw. siarczanym. Przypadek odegrał przytem wielką rolę. Wskutek przegryzienia zawierającej rtęć pochwy (gilzy) i dostania się rtęci do kw. siarczanego, osiągnięto bardzo zadawalniające wydajności kw. ftałowego. Dodatek ten rtęci okazał się bardzo pożyteczny i nieodzowny.

Pozostało teraz regenerować kwas siarczany, którego bardzo wielkie ilości zużywano do utleniania naftalinu. Proces regenerowania w ka-

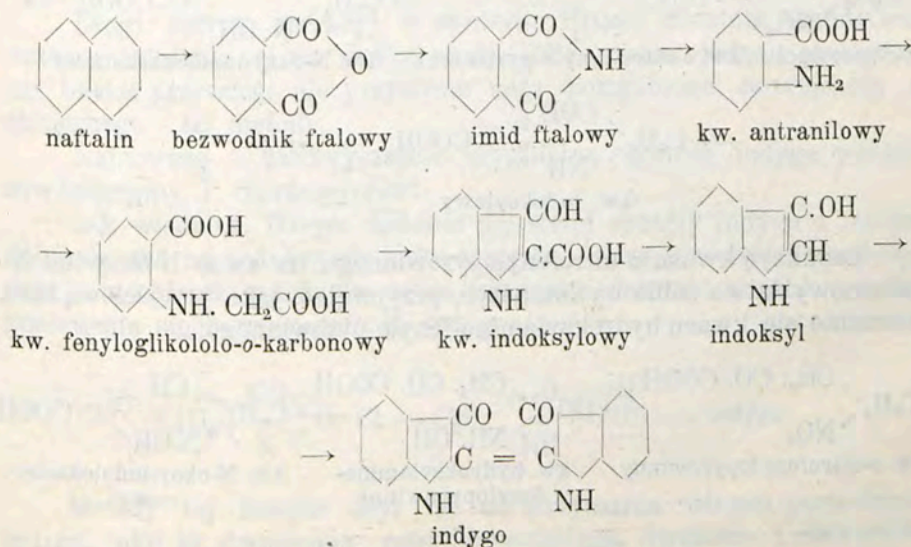


merach ołowianych nie nadawał się, gdyż wówczas koszty otrzymania kwasu ftalowego nie byłyby mniejsze, niż za pomocą utleniania kw. chromowym. Na pomoc w tym razie zjawiał się nowy sposób fabrykacji kw. siarczanego, podany jeszcze w r. 1875 przez Kl. Winklera. Został on o tyle udoskonalony przez R. Knietscha w fabryce badeńskiej, że obecnie wytwarzanie bezwodnika siarczanego przez bezpośrednie połączenie  $\text{SO}_2$  z tlenem powietrza jest procesem ekonomiczniejszym, niż system komorowy.

Regenerując więc powstający przy utlenianiu naftalinu bezwodnik siarkawy na stężony kw. siarczany, kwestyę taniego kwasu ftalowego rozstrzygnięto.

Przed rozpoczęciem fabrykacji indyga na wielką skalę należało tylko pomyśleć jeszcze o stworzeniu odpowiedniej ilości chloru, potrzebnego zarówno do fabrykacji kw. jednochlorooctowego, jak i do utleniania imidu ftalowego na kwas antranilowy. Chlor, otrzymywany sposobem Weldon, nie nadawał się, gdyż był za drogi, metoda zaś Deacona ( $2\text{HCl} + \text{O} = \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$ ) dawała chlor zbyt rozcieńczony. Wobec jednak wielkich postępów elektrochemii w ostatnim dziesięciu lat ubiegłego wieku metoda elektrolityczna otrzymywania chloru z chloroków alkalicznych okazała się najlepsza, szczególnie gdy za pomocą metody skraplania zdołano otrzymać chlor w stanie najczystszym.

Aktualny więc proces indyga w badeńskiej fabryce aniliny i sody uzmysłwić możemy za pomocą następującego schematu:



Jeżeli po stopieniu kwasu fenyloglikololo-o-karbonowego z wodziąnem alkalicznym, rozpuścimy otrzymaną masę w wodzie i zakwasimy

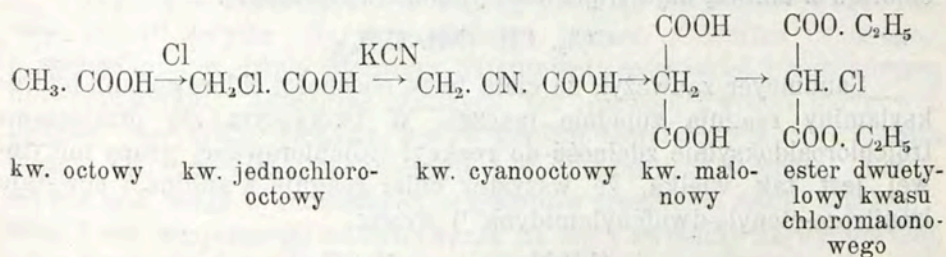




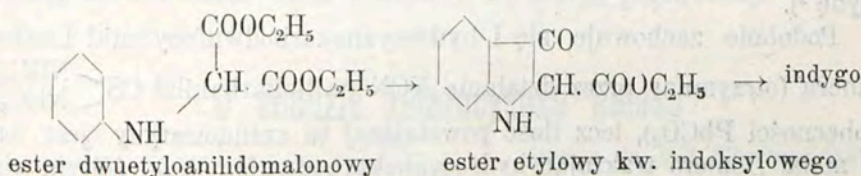


Drugą z kolei jest synteza Blanca <sup>1)</sup>. Weszła ona nawet w sta-  
dyum badań technicznych w fabryce Leopolda Casselli i S-ki, we Frank-  
furcie nad Menem. Polega na otrzymaniu kwasu indoksyłowego za  
pośrednictwem estru dwuetyloanilidomalonowego.

Przebieg reakcji w syntezie Blanca jest następujący:



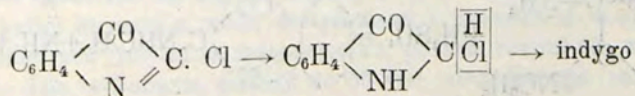
Tu następuje kondensacja z aniliną. Tworzy się ester dwuetylo-  
anilidomalonowy, który w temperaturze wysokiej traci alkohol i prze-  
chodzi w ester etylowy kwasu indoksyłowego. Dalszej przemiany na  
indygo dokonywa się według znanego sposobu.



Długi szereg operacyj w syntezie Blanca utrudnia ekonomiczne  
urzeczywistnienie jej na wielką skalę. Nie można jednak przesądzać,  
czy bliska przyszłość nie przyniesie nam pomyślnego rozwiązania te-  
chnicznego i tej metody.

Najnowszą i nadzwyczajnie oryginalną syntezę indyga wreszcie  
zawdzięczamy T. Sandmeyerowi.

Jak wiadomo, Baeyer dokonał pierwszej syntezy indyga z izatyny.  
Polegała ona na redukcji chlorku izatyny, który przechodzi prawdopo-  
dobnie w chlorek indoksyłu, a ten już przez odszczepienie chlorowodoru  
przemienia się bezpośrednio na indygo.



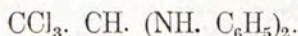
Metody tej Baeyer użył też do otrzymania różnych pochodnych  
indyga, jako to: dwubromo-, czterobromoindyga, dwunitro- i dwuamido-

<sup>1)</sup> Ber 31, D. R. P. 95 268.

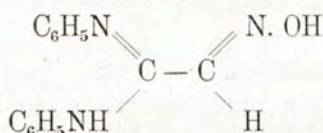


indyga, a z czasem rozciągnął ją i na inne, odpowiadające chlorkowi izatyny,  $\alpha$ -pochodne izatyny: etyloizatynę i  $\alpha$ -oksymizatyny.

T. Sandmeyerowi metoda ta posłużyła w r. 1899 do przeprowadzenia i  $\alpha$ -anilidu izatyny w indygo. Sposób postępowania jego jest niezmiernie ciekawy. Wiadomem było, że chloral, a także woda chloralu z aniliną daje tróchloroetylidenodwufenaminę:

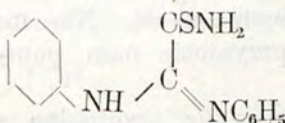


Sandmeyer zauważył, że ciała te w obecności chlorowodoru hydroksylaminy reagują zupełnie inaczej. W tworzącym się przejściowo tróchloroaldoksymie zdolność do reakcji tróchlorowanej grupy metylowej jest tak wielka, że wszystek chlor reaguje z aniliną i powstaje izonitrozo-etenilo-dwufenylamidyna <sup>1)</sup> wzoru:

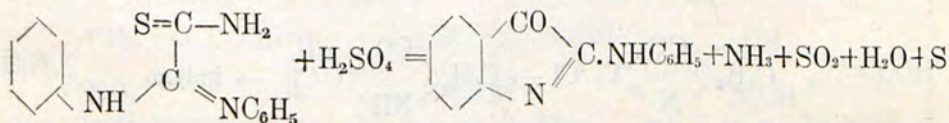


Związek ten wprowadzony do stężonego  $\text{H}_2\text{SO}_4$  w  $40-50^\circ$  daje  $\alpha$ -anilidoizatynę <sup>2)</sup>.

Podobnie zachowuje się i hydrocyanokarbodwufenylimid Laubheimera (otrzymany przez działanie KCN na tiokarbanilid  $\text{CS} \begin{smallmatrix} \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \text{NHC}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$  w obecności  $\text{PbCO}_3$ ), lecz ilość powstającej tu anilidoizatyny jest bardzo mała. Dopiero traktując hydrocyanokarbodwufenylimid żółtym siarczkiem amonu otrzymuje się tioamid wzoru:



który wprowadzony do ogrzanego kw. siarczanego kondensuje się ilościowo na pochodną izatyny. Wydziela się przytem amoniak i siarkowódór, który utlenia się na S i  $\text{SO}_2$ . Przebieg reakcji przedstawia poniższe równanie <sup>3)</sup>:



<sup>1)</sup> D. R. P. 113 848, 18/VII-1899.—3/X-1900. Joh. Rud. Geigy i C<sup>o</sup>. Bazylea.

<sup>2)</sup> D. R. P. 113 981, 18/VII-1899.—3/X-1900.

<sup>3)</sup> D. R. P. 113 980, Joh. Rud. Geigy i C<sup>o</sup>, Bazylea.



Otrzymany  $\alpha$ -anilid, jak i inne pochodne izatyny, przez działanie siarczku amonu przechodzi w błękit indygowy. Nie tworzy się przytem czerwien indygowa, co jest właśnie wielką zaletą tej syntezy.

Chcąc otrzymać mieszaninę błękitu i czerwieni indygowej, wystarcza redukować anilid w obecności izatyny.

Syntezą T. Sandmeyera kończymy przegląd dotychczasowego rozwoju chemii indyga. Na odpowiednich łamach „Chemika Polskiego,” a szczególnie w dziale literatury patentowej rossyjskiej i zagranicznej nie omieszkamy zaznaczać dalszych faz rozwoju kwestyi indygowej, będącej nie tylko ciekawą pod względem teoretycznym, ale i bardzo ważną pod względem technicznym i ekonomiczno-społecznym. Przedstawia ona jeden z klasycznych przykładów zespolenia nauki z przemysłem i ich wzajemnego oddziaływania na się i świadczy najwymowniej, jaką drogą powinien kroczyć przemysł, jeżeli chce zdobyć pewne podstawy i rozwijać się pomyślnie. Z doświadczenia nabytego skorzystają, bez wątpienia, przedewszystkiem kraje, uprawiające rośliny indygowe. Nauka bowiem jedynie może im pomóc w rozpoczętej walce konkurencyjnej z indygiem syntetycznym. Może i my już jednak potrafimy wyciągnąć dla siebie jakąś korzyść z tej lekcji poglądowej.

## O analizie żelazocyanku potasu

przez dr. Wł. Kiełbaśińskiego

E. de Haën <sup>1)</sup> w laboratorium analitycznym Freseniusa wypracował następujący sposób określania procentowości tego ciała.

5 g żelazocyanku potasu rozpuszcza w 250 cm<sup>3</sup> wody destylowanej, dodaje nadmiaru kwasu siarczanego i mianuje 1/10 n. KMnO<sub>4</sub> aż do słabego żarżowienia płynu. Gintl dodaje do płynu śladu chlorku żelazowego (FeCl<sub>3</sub>). E. Meyer używa dwuchromianu potasu zamiast nadmanganianu.

Wszystkie te atoli sposoby wymagają wielkiej wprawy, aby można dokładnie oznaczyć koniec reakcyi <sup>2)</sup>. Natomiast zupełnie pewnie i łatwo daje się tenże określić, gdy użyjemy, jako wskaźnika (indykatora), roztworu indyga w kwasie siarczanym. W tym celu odważyć należy 1 g indyga czystego B. A. S. F., dodać 20 g kwasu siarczanego (3 części dymiącego kwasu 7 części stężonego), ogrzewać na kąpieli wodnej i wytworzony kwas indygosulfonowy wlać do kolby litrowej z wodą destylowaną i pozostawić w spokoju 6 godzin. Następnie zaś 10—15 g żelazocyanku potasu rozpuścić w 1 l wody destylowanej. Dla wykonania analizy do 50 cm<sup>3</sup> otrzymanego roztworu żelazocyanku dodaje 300—400 cm<sup>3</sup> wody dest., 20 cm<sup>3</sup> kwasu siarczanego (1:3), 5 cm<sup>3</sup> wyżej wspomnianego kwasu indygosulfonowego i mianuje za pomo-

<sup>1)</sup> Fresenius, Anleitung z. Quant. Analyse, t. I, 499.

<sup>2)</sup> Mohr. Titriranalyse wyd. VI, str. 234.