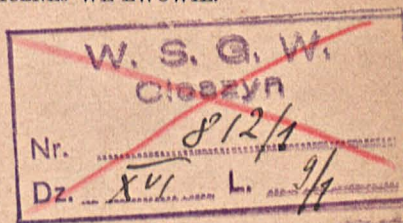


PODRECZNIK
ANALIZY CHEMICZNO-TECHNICZNEJ.

PODREĆCZNIK ANALIZY CHEMICZNO-TECHNICZNEJ

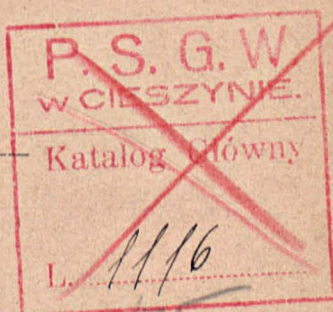
NAPISAŁ

BRONISŁAW PAWLEWSKI,
PROFESOR C. K. SZKOŁY POLITECHNICZNEJ WE LWOWIE.



CZĘŚĆ I.

Z 72 RYSUNKAMI I TABLICAMI W TEKSCIE.



L W Ó W.

NAKŁADEM AUTORA.

Z I. ZWIĄZKOWEJ DRUKARNI WE LWOWIE — UL. LINDEGO L. 4.

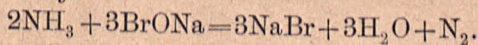
1896.

Amoniak i sole amonowe.

§. 1. Wodny amoniak handlowy posiada rozmaitą procentowość, którą często oznaczać wypada. W tym celu bierze się A^{cc} , np. 5—10 badanego płynu, rozcieńcza wodą do 100^{cc} ; część tego płynu np. 50^{cc} zadaje lakmusem i mianuje norm. $SO_4 H_2$. Jeżeli na 50^{cc} płynu zużyto N^{cc} norm. $SO_4 H_2$, to wiedząc, iż 1^{cc} norm. $SO_4 H_2 = 0,017 \text{ gr } NH_3$, mieć będziemy $= 0,017 \times N = m \text{ gr } NH_3$ w 50^{cc} płynu, lub $2m$ w A^{cc} badanego amoniaku. Ztąd $A : 2m = 100 : x$; $x = \frac{2m \times 100}{A} = n\% NH_3$ w badanym amoniaku handlowym.

§. 2. Wody gazowe zawierają zmienną ilość amoniaku. Dla oznaczenia go bierzemy 100^{cc} wody i mianujemy norm. $NO_3 H$. Koniec reakcyi oznaczamy przy pomocy papierków lakmusewych: czerwonego i niebieskiego. Do nasycenia zużyto np. 18^{cc} norm. $NO_3 H$. Wtedy mamy: 1^{cc} norm. $NO_3 H = 0,017 \text{ gr } NH_3$, a $18 \times 0,017 = 0,306 \text{ gr } NH_3$ w 100^{cc} wody gazowej. Zatem 1 l tej wody zawiera $= 3,06 \text{ gr}$ wolnego NH_3 .

§. 3. Amoniak w solach, nawozach może być oznaczany na zasadzie reakcyi:



W tym razie związek amonowy rozkłada się podbrominem sodu, amoniak wywiązuje całkowicie wolny azot, który można zmierzyć, przeliczyć na wagę, a z tej wagi obliczyć ilość amoniaku lub samej soli amonowej w badanym produkcie, wiedząc, że: $N : NH_3 = 14 : 17$; $NH_3 : NH_4 Cl = 17 : 53,5$; $NH_3 : SO_4 Am_2 = 17 : 132$ i t. d.

Objętość azotu można oznaczyć za pomocą *azotometrów Knopa, Wagnera, Hüfnera*, lub innych podobnych przyrządów.

I. Tablica procentowości amoniaku

według Lungego i Wiernika przy 15° C.

ciężar właściwy przy 15° C	procent NH ₃	1 litr zawiera gr. NH ₃ przy 15°	poprawka ciężaru właściwego na ± 1° C	ciężar właściwy przy 15°	procent NH ₃	1 litr zawiera gr. NH ₃ przy 15°	poprawka ciężaru właściwego na ± 1° C
1,000	0,00	0,0	0,00018	0,940	15,63	146,9	0,00039
0,998	0,45	4,5	0,00018	0,938	16,22	152,1	0,00040
0,996	0,91	9,1	0,00019	0,936	16,82	157,4	0,00041
0,994	1,37	13,6	0,00019	0,934	17,42	162,7	0,00041
0,992	1,84	18,2	0,00020	0,932	18,03	168,1	0,00042
0,990	2,31	22,9	0,00020	0,930	18,64	173,4	0,00042
0,988	2,80	27,7	0,00021	0,928	19,25	178,6	0,00043
0,986	3,30	32,5	0,00021	0,926	19,87	184,2	0,00044
0,984	3,80	37,4	0,00022	0,924	20,49	189,3	0,00045
0,982	4,30	42,2	0,00022	0,922	21,12	194,7	0,00046
0,980	4,80	47,0	0,00023	0,920	21,75	200,1	0,00047
0,978	5,30	51,8	0,00023	0,918	22,39	205,6	0,00048
0,976	5,80	56,6	0,00024	0,916	23,03	210,9	0,00049
0,974	6,30	61,4	0,00024	0,914	23,68	216,3	0,00050
0,972	6,80	66,1	0,00025	0,912	24,33	221,9	0,00051
0,970	7,31	70,9	0,00025	0,910	24,99	227,4	0,00052
0,968	7,82	75,7	0,00026	0,908	25,65	232,9	0,00053
0,966	8,33	80,5	0,00026	0,906	26,31	238,3	0,00054
0,964	8,84	85,2	0,00027	0,904	26,98	243,9	0,00055
0,962	9,35	89,9	0,00028	0,902	27,65	249,4	0,00056
0,960	9,91	95,1	0,00029	0,900	28,33	255,0	0,00057
0,958	10,47	100,3	0,00030	0,898	29,01	260,5	0,00058
0,956	11,03	105,4	0,00031	0,896	29,69	266,0	0,00059
0,954	11,60	110,7	0,00032	0,894	30,37	271,5	0,00060
0,952	12,17	115,9	0,00033	0,892	31,05	277,0	0,00060
0,950	12,74	121,0	0,00034	0,890	31,75	282,6	0,00061
0,948	13,31	126,2	0,00035	0,888	32,50	288,6	0,00062
0,946	13,88	131,3	0,00036	0,886	33,25	294,6	0,00063
0,944	14,46	136,5	0,00037	0,884	34,10	301,4	0,00064
0,942	15,04	141,7	0,00038	0,882	34,95	308,3	0,00065

Azotometr *Knopa* fig. 1. składa się z naczyń reakcyjnych **A** i **B**, połączonych przy pomocy rurki **D** z podzieloną rurką **R** i drugą **E**. Przez podniesienie zatyczki **C** wpływa roztwór podbrominu sodu z **B** do roztworu badanej soli w **A**, a wydzielany azot wypycha wodę, stojącą przy 0° w **R**, nadmiar wody wypuszcza się kranikiem **K** z rurki **E**. Kiedy poziom wody w **R** przestanie opadać, wyrównywa się poziomy wody w **R** i **E**, odczytuje temperaturę, ciśnienie barometryczne i objętość wydzielonego azotu.

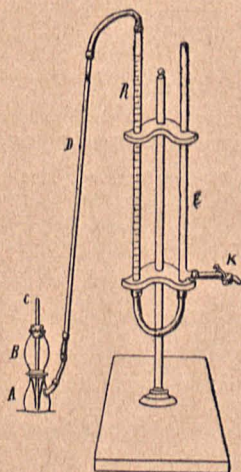


fig. 1.

Inny azotometr *Knopa* fig. 2. jest podobnie zbudowany: w kolbce **A** jest roztwór badanej soli w 50° wody, przez rurkę **b** leje się 50° podbrominu sodu i postępuje zupełnie tak samo, jak w pierwszym razie.

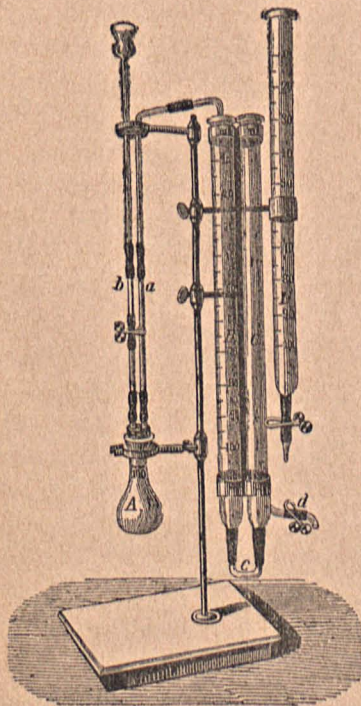


fig. 2.

Biureta **D** służy do mierzenia plynów tj. wody, lub podbrominu sodu. *Plyn reakcyjny Knop* przygotowywa w następujący sposób: 500 gr krystalicznego $\text{CO}_3 \text{Na}_2$ rozpuszcza w $7\frac{1}{2}$ l wody, oziębia do 0° i nasycza chlorem, dopóki tylko następuje absorbcya, dolewa tyle 25% KOH, aż plyn będzie alkalicznym i przechowywa w ciemności; przed samym doświadczeniem na każdy l dodaje 3–4 gr Br. Taki plyn z ciała badanego wydziela azot momentalnie; KOH używa się na to, aby zatrzymać wydzielany z rozkładu ciał organicznych CO_2 .

Azotometr *Wagnera* fig. 3. składa się z naczynia **A**, wewnątrz którego jest małe naczyniko do podbrominu sodu; do naczynia zewnętrznego daje się

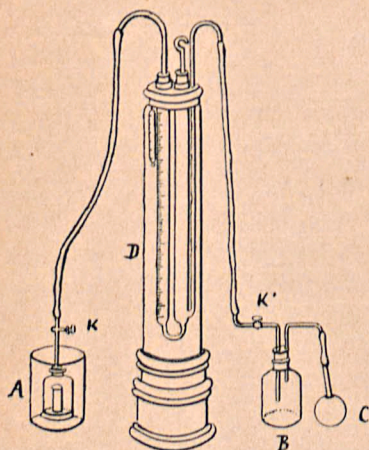


fig. 3.

roztwór badanej soli. Naczynie można wstawiać do wody, rurki obie są również zanurzone w wodzie, w naczyniu **D**. Naczynie **B** i balonik **C** służy do napełniania rurek wodą i do regulowania odpływu i poziomu wody po doświadczeniu, przy pomocy kranika **K'**.

Azotometr *Hüfnera* fig. 4. składa się z dwóch naczyń, przedzielonych kranem **K**; do naczynia dolnego daje się tyle badanego roztworu amoniakalnego,

aż się kran zakryje, zamyka kran i resztę płynu amoniakalnego spłukuje dobrze wodą; do naczynia **A** dolewa się BrONa i za pomocą korka kauczukowego umocowuje w naczyniu **D**, wypełnionem wodą, nakłada eudiometr **C**, otwiera kran **K**; przez zmieszanie płynów następuje reakcja, azot zbiera się w **C**. Dolna część naczynia powinna być tu dokładnie wymierzona wodą lub rtęcią. Jeżeli w dolnem

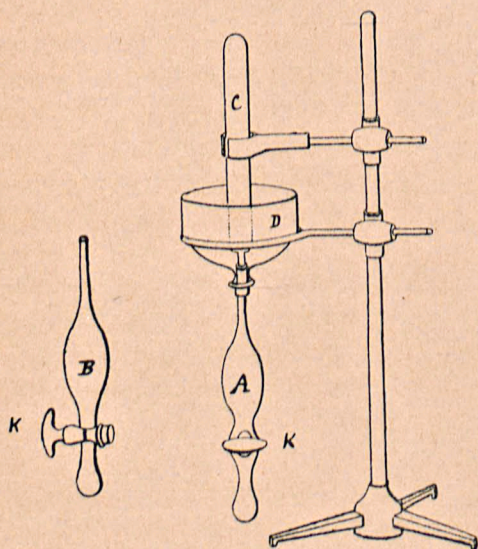


fig. 4.

naczyniu przy t^0 mieści się g gramów rtęci, wtedy objętość naczynia dolnego będzie $v = \frac{g(1 + 0,000185 t)}{13,596}$.

Przy odczytywaniu objętości azotu potrzeba poziomy wody w obu rurkach zrównać, a eudiometr **C** z aparatu *Hüfnera* przenieść do cylindra z wodą i znów poziomy zrównać, odczytać temperaturę t^0 , stan barometru **B**, prężność pary wodnej b przy

temperaturze t^0 i dopiero objętość azotu V , wtedy rzeczywista jego objętość V , przy 0^0 i 760 mm będzie ¹⁾:

$$V_0 = \frac{V \cdot (B-b)}{0,760 \cdot (1+0,003665.t)}$$

a mnożąc V , przez $0,001256$, znajdziemy wagę wydzielonego azotu.

Wagę zatem azotu p można znaleźć wprost z wzoru:

$$p = \frac{V \cdot (B-b) \cdot 0,001256}{760 \cdot (1+0,003665.t)}$$

w którym V , B , b i t mają pierwotne znaczenia, a liczba $0,001256$ jest wagą 1^{cc} azotu przy normalnych warunkach.

Dla otrzymania wyników zgodnych potrzeba tu zachowywać pewne ostrożności: roztwór BrONa zawiera w 150^{cc} 14 gr suchego NaOH i 6 gr bromu; soli badanej trzeba brać około $1,5\text{ gr}$ rozpuszczać w 100^{cc} i z tego roztworu 10^{cc} dawać do naczynia reakcyjnego fig. 3., a do tego dodawać 50^{cc} BrONa , ustawić poziom wody na 0^{cc} , zmieszać roztwory i dopiero po $15-20$ minutach odczytywać objętość azotu, po uprzednim zrównaniu poziomów wody w obu rurkach. Część azotu zatrzymuje się w roztworze i dlatego *E. Dietrich* p. str. 6. podał tablicę, okazującą ilość zaabsorbowanego azotu dla każdej wydzielonej objętości jego np. gdy się wydzieli 50^{cc} azotu, to plyn absorbuje $1,28^{\text{cc}}$ azotu. Druga tablica *Dietricha* wskazuje wagę 1^{cc} azotu dla rozmaitych temperatur i ciśnień barometrycznych. Bez tej tablicy obejść się można, za to tablica pierwsza przy analizach powinna być uwzględniana.

§. 4. Sole amonowe można przy pomocy BrONa oznaczać i sposobem miarowym: rozłożyć np. NH_4Cl nadmiarem BrONa , a nadmiar BrONa zmianować As_2O_3 . Używa się do tego roztwór wodny z $4,95\text{ gr}$ czystego $\text{As}_2\text{O}_3 + 25\text{ gr}$ krystalicznego CO_3Na_2 w 1000^{cc} . Tego roztworu 1^{cc} odpowiada $0,0001$ równoważnika Cl , Br lub J ; że zaś 3 równoważniki Cl , Br lub J odpowiadają 1 równoważnikowi N , przeto 3^{cc} $\text{As}_2\text{O}_3 = 0,0003$ równoważnikom $\text{Cl} = 0,0001$ równ. N , albo 3^{cc} $\text{As}_2\text{O}_3 = 0,0014\text{ gr}$ N t. j. 1^{cc} $\text{As}_2\text{O}_3 = 0,0004666\text{ gr}$ N .

¹⁾ Stan barometru sprowadza się do 0^0 według wzoru:

$B_0 = B_t (1 - 0,00018.t)$, w którym t oznacza temperaturę odczytywania, B_t odczytany, a B_0 zredukowany stan barometru.

Ustanowienie miana roztworów tak się skutecznia: 10^{cc} BrONa rozcieńcza się wodą i dodaje tyle As₂O₃, aż wyjmowane krople płynu przestaną niebieszczyć papierek, napojony JK + krochmalem. Samą próbę tak się wykonywa: wiadomą ilość badanego roztworu soli amonowej np. 0,2 0,3 gr soli w 100^{cc}, daje się do zlewki fig. 5., rozcieńcza wodą, dolewa tyle BrONa,



aż ustanie burzenie i wpuszcza jeszcze nadmiar BrONa, — następnie dolewa z biurety roztwór As₂O₃ dotąd, aż krople płynu przestaną niebieszczyć papierek próbny. Np: 12^{cc} As₂O₃ = 10^{cc} BrONa, a przy próbie na 10^{cc} soli amonowej zużyto 20,5^{cc} BrONa; przy odmianowywaniu zużyto jeszcze 5,5^{cc} As₂O₃ t. j. na 10^{cc} soli amonowej zużyto $20,5 \times 1,2 = 24,6 - 5,5 = 19,1$ ^{cc} As₂O₃, co czyni $= 19,1 \times 0,0004666 = 0,0089$ gr N.

II. Tablica E. Dietricha dla pochłaniałości azotu

w 60^{cc} płynu reakcyjnego, składającego się z 50^{cc} podbrominu sodowego + 10^{cc} wody, okazującego ciężar właściwy = 1,10 i stężenie takie, że 50^{cc} płynu odpowiada 200 m gr N; przy wydzielaniu azotu od 1—100^{cc} mamy pochłoniętych ^{cc} azotu:

wydzielono	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
pochłonięto	0,06	0,08	0,11	0,13	0,16	0,18	0,21	0,23	0,26	0,28
wydzielono	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
pochłonięto	0,31	0,33	0,36	0,38	0,41	0,43	0,46	0,48	0,51	0,53
wydzielono	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
pochłonięto	0,56	0,58	0,61	0,63	0,66	0,68	0,71	0,73	0,76	0,78
wydzielono	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
pochłonięto	0,81	0,83	0,86	0,88	0,91	0,93	0,96	0,98	1,01	1,03
wydzielono	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50
pochłonięto	1,06	1,08	1,11	1,13	1,16	1,18	1,21	1,23	1,26	1,28
wydzielono	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60
pochłonięto	1,31	1,33	1,36	1,38	1,41	1,43	1,46	1,48	1,51	1,53
wydzielono	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70
pochłonięto	1,56	1,58	1,61	1,63	1,66	1,68	1,71	1,73	1,76	1,78
wydzielono	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80
pochłonięto	1,81	1,83	1,86	1,88	1,91	1,93	1,96	1,98	2,01	2,03
wydzielono	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90
pochłonięto	2,06	2,08	2,11	2,13	2,16	2,18	2,21	2,23	2,26	2,28
wydzielono	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
pochłonięto	2,31	2,33	2,36	2,38	2,41	2,43	2,46	2,48	2,51	2,53

§. 5. **Amoniak z soli amonowych** np. w nawozach, wodzie, ściekach kanałowych itd. można wydzielić, destylując te ciała z dodatkiem MgO , $NaOH$, KOH lub CO_3Na_2 , CO_3K_2 . Do retorty **a** fig. 6. z korkiem i szyją zagiętą daje się 0,5—1 gr soli amonowej + 25—30°

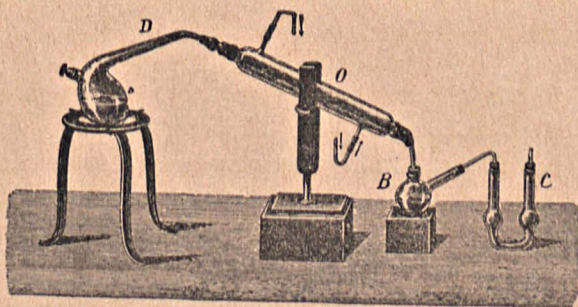


fig. 6.

nowej + 25—30° wody, łączy z oziębiaczem **O**, z kolbką **B**, w której jest 10—15° norm. SO_4H_2 z rurką *Wöhler'a* **C** w której jest 2 do 5° normaln. SO_4H_2 , dorzuca do retorty 2—4 gr MgO lub KOH , $NaOH$, albo CO_3K_2 , Na_2CO_3 i oddestylowują $\frac{2}{3}$ płynu z retorty, łączy oba płyny z **B** i **C**, opłukuje wodą i nadmiar norm. SO_4H_2 oznacza normalnym NH_4OH lub KOH , $NaOH$, rezultat przelicza na NH_3 lub N .

Dla wód ściekowych trzeba brać retortę większą, wody ze 400—500°. Można tu też użyć aparat *Mohra* fig. 7. Do kolby

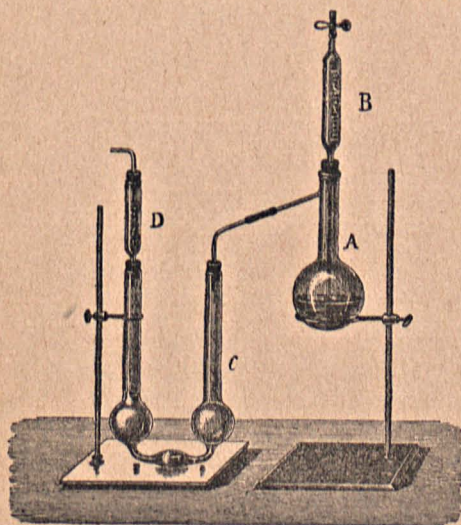


fig. 7.

A daje się badaną sól amonową, 30° wody, a z pipety **B** dopuszcza się 25—50° stężonego $NaOH$ lub KOH i destyluje. Wydzielany NH_3 chwyta się w normalny SO_4H_2 , umieszczony w **C** i częściowo w **D**, wypełnionej kulkami szklanymi. Po doświadczeniu obmywa się wodą kulki i płyn wspólny z **C** i **D** mianuje normalnym NH_4OH . — Jeżeli, prócz soli amonowej, w badanej próbce np. ziemi znajdują się mogą inne ciała

azotowe, wydzielające NH_3 przy gotowaniu z KOH , wtedy używa się alkoholowy roztwór KOH i oddestylowują tylko $\frac{1}{2}$ płynu, albo też reakcję prowadzi się na zimno, pod kloszem szklanym

przez 2—3 dni. Sól amonową oblewa się na miseczkę KOH, obok ustawia się miseczkę z oznaczoną ilością normalnego SO_4H_2 , zamyka szczelnie nałożonym kloszem na płycie szklanej. Po 3 dniach oznacza się nadmiar normalnego SO_4H_2 i oblicza wydzielony NH_3 .

Inne ciała azotowe.

§. 6. Oznaczenie azotu sposobem Willa i Varrentrappa
wykonywa się dla takich ciał, które przy ogrzewaniu z wapnem sodowanym, $\text{CaO.Na}_2\text{O}$, wydzielają azot. Do takich ciał należą np. ciała białkowe, skóra, sierść, pierze, rogi, kopyta, gluten, mąka, zboża, klej, żelatyna, nawozy, ciała pokarmowe itd. Sposób ten jest dość powszechnym, lecz nie ogólnym. Ciała nitrozo, nitro, azo i diazo albo nie wydzielają przy tym sposobie wcale amoniaku, albo wydzielają wolny azot; niektóre zaś związki azotowe wydzielają przy tym sposobie zasady np. indygo, ogrzewane z Na_2O . CaO daje anilinę. Do rurki spaleń, zatopionej z jednego końca, lub odciągniętej w bagniet fig. 8. długiej na



fig. 8.

60 *ct* daje się najpierw mieszaninę 0,3 *gr* cukru rozartego z 6 *gr* miękkiego wapna sodowanego, następnie warstwę 12 *ct* ziarnistego wapna sodowanego, na to sproszkowaną mieszaninę: 0,2 *gr* ciała + 0,3 *gr* cukru + miękkie wapno sodowane, a do końca rurki ziarniste wapno sodowane i luźną zatyczkę azbestową. Za pomocą korka zwykłego lub kauczukowego **b** łączy się tak napełnioną rurkę z przyrządem *Willi i Varentrappa* **a**, zawierającym 20^{cc} norm. SO_4H_2 lub HCl i umieszcza w piecu do spaleń. Ogrzewa się najpierw przednią część, wapno sodowane ziarniste do czerwoności, potem miejsce, gdzie się znajduje ciało badane, w końcu tylną część rurki wtedy, kiedy już gazy przestaną się wydzielać. Mocnego ogrzewania do jasnej czerwoności unikać potrzeba, gdyż wydzielany amoniak może uleść rozkładowi. Gdy gazy przestaną się wydzielać, odejmuje się przyrząd **a**, zawartość jego wylewa do Erlenmeyerki, przyrząd dobrze 4—6 razy popłukuje i plyn mianuje normalnym NH_4OH , lub NaOH wobec lakmusu,

lub fluoresceiny, gdy płyn ten był dość ciemnym od produktów rozkładu. Gdy płyn jest ciemny, można używać do mianowania wodę barytową i czuły papierek kurkumowy lub lakmusowy. Jeżeli przy analizie używamy cukru, wtedy rurka nie potrzebuje być odciąganą w bagniet; bez cukru, po spaleniu trzeba bagniet odłamać i przez cały aparat przeciągnąć powietrze, aby resztki NH_3 zetknęły się z kwasem.

§. 7. Oznaczenie azotu sposobem J. Kjeldahl'a polega na spalaniu ciał przez ogrzewanie ich ze stężonym SO_4H_2 , i przemianie N w NH_3 . Dla zakończenia spalania i utlenienia dodaje się MnO_4K , rozcieńcza płyn, dodaje NaOH i destyluje wytworzony amoniak. Oznaczenie N wykonywa się w sposób następujący: 0,5—1 gr badanego ciała daje się do kolby A fig. 9. obejmującej najmniej 100^{cc}, posiadającej długą szyję i wyrobionej z trudnotopliwego szkła, dodaje się 10^{cc} angielskiego (1,84=66°Be) SO_4H_2 , ogrzewa lampką B na siatce, lub na piaskowej kąpeli do wrzenia SO_4H_2 . Ogrzewanie prowadzi się tak długo, aż płyn się wyjaśni; do gorącego płynu dodaje się porcjami tyle miążkiego, suchego MnO_4K z małej rurki A fig. 10., na dole założonej siatką drucianą lub gazą C i zatkaney korkiem B, aż płyn jeszcze gorący przyjmie barwę zieloną; daje ostygnąć, rozcieńcza

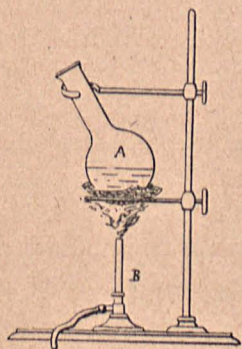


fig. 9.

wodą, przyczem barwa zielona przechodzi w brunatną, przenosi do kolby A fig. 11. obejmującej do $\frac{3}{4}$ litra, dodaje szybko około 40—50^{cc} NaOH c. wł. = 1,30, łączy z rurką D, z oziębiaczem B

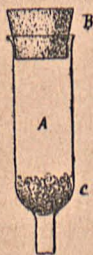


fig. 10.

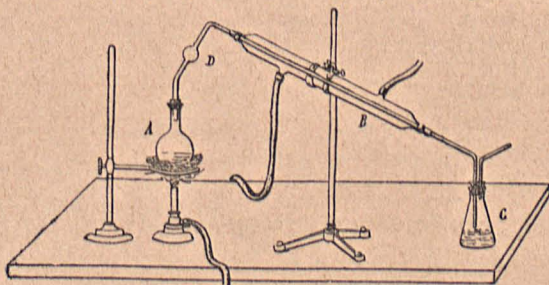


fig. 11.

i aparacikiem C, zawierającym 20—40^{cc} $\frac{1}{10}$ norm. SO_4H_2 i odpędza utworzony amoniak, który się absorbuje w naczyniu C,

gdzie mianowaniem może być oznaczony. Dla uniknięcia rzuca-
niania płynem dobrze jest dodać do kolby **A** *nico* drobno ziarno-
wanego cynku.

Dla skrócenia czasu spalania ciała organicznego radzi *Kjeldahl* dodawać dymiący SO_4H_2 , lub *nico* P_2O_5 . Ciała cyanowe, pirydynowe, chinolinowe, diazozwiązki nie dały przy tym sposobie dobrych rezultatów — sposób ten wskutek tego zmienia się: 1. na 1—1,5 *gr* ciała bierze się 20^{cc} mieszaniny z 4 obj. angielskiego i 1 obj. dymiącego SO_4H_2 i dodaje około 2 *gr*. P_2O_5 , ogrzewa z początku bardzo słabo, a gdy ustanie pienienie się — mocno do wrzenia, aż płyn się wyjaśni, zakańcza utlenienie MnO_4K i postępuje, jak podano. 2. *Wilfahrt* na 1—1,3 *gr*, a dla ciał biednych w azot na 2—3 *gr* ciała bierze 20^{cc} mieszaniny z $\frac{3}{5}$ angielskiego + $\frac{2}{5}$ dymiącego SO_4H_2 , dodaje 0,7 *gr* tlenku rtęci, otrzymanego strąceniem i wysuszonego, lub równoważną ilość SO_4Hg , lub *Hg*, ogrzewa do wyjaśnienia płynu, zakańcza utlenianie MnO_4K , rozcieńcza, dodaje K_2S dla strącenia rtęci, dodaje cynku i destyluje. Wartość K_2S powinna być znana, i ilość tego ciała równoważną ilości rtęci. 3. *Arnold* bierze 20^{cc} SO_4H_2 zawierającego 20—25% P_2O_5 , dodaje 0,5 *gr* bezwodnego SO_4Cu i 1 *gr* metalicznej *Hg*, nie używa MnO_4K , ogrzewanie trwa 30 minut, a przed destylacją strąca *Hg* za pomocą K_2S . 3. *Asboth* na 0,5 *gr* ciała dodaje 1 *gr* cukru, a wobec azotanów 1—2 *gr* kwasu benzoowego. Do destylacji amoniaku używa na 20^{cc} stężonego SO_4H_2 120^{cc} płynu, składającego z *NaOH* i soli *Seignette'a* (300 *gr* suchego *NaOH* + 350 *gr* soli *Seignette'a* w 1000^{cc}); cyanowe, nitro, azo-związki, nawet azotany dają tu dobre rezultaty; tylko diazo-związki, pochodne chinoliny i pirydyny nie dają dobrych rezultatów. 4. *Jodlbauer* dla azotanów podaje taką zmianę: na 0,2—0,5 *gr* ciała bierze 20^{cc} stężonego SO_4H_2 i 2,5^{cc} kwasu fenolo-siarkowego (50 *gr* fenolu + stężony SO_4H_2 do 100^{cc}), następnie dodaje 2—3 *gr* pyłu cynkowego i 5 kropli PtCl_4 (0,04 *gr* *Pt* w 1^{cc}), ogrzewa przez 4 godziny do odbarwienia płynu i postępuje jak zwykle.

§. 8. Oznaczenie azotu sposobem Dumasa jest ogólnym sposobem dla wszystkich ciał i polega na spalaniu badanego ciała z *CuO*, przyczem azot wydziela się z ciała w postaci wolnego azotu, a mogące tu powstawać tlenki azotu redukują się rozpaloną siatką miedzianą również na wolny azot, który się

zbiera nad KOH c. wł.=1,27 (1:2) i oznacza volumetrycznie; wydzielający się równocześnie CO_2 zostaje wiązany przez KOH. Wykonanie samo tak się uskutecznia: do rurki spaleń, długiej na 70 *ct*, zatopionej z jednego końca, o średnicy w świetle 10—12 *mm*, daje się warstwę na 20—30 *ct* mieszaniny (1:1) $\text{NaHCO}_3 + \text{MgCO}_3$ lub nawet samego NaHCO_3 , na to lekki korek z azbestu, warstwę 5 *ct* długą wypalonego miążkiego CuO, nie z azotanu, lecz przygotowanego z miedzi metalicznej wypalaniem na powietrzu, następnie mieszaninę badanego ciała z miążkiem CuO, znowu warstwę samego CuO i warstwę do 20 *ct* czystej metalicznej blachy, lub siatki miedzianej, zredukowanej w wodorze, albo zredukowanej przez rozpalenie miedzi i wrzucenie do alkoholu zwykłego lub metylowego i wysuszenie. Za siatką, lub blachą, daje się korek kauczukowy z rurką, połączoną kauczukiem z azotometrem *Zulkowsky'ego* fig. 12., lub azotometrem *Schiffa* fig. 13. wypełnionym KOH. Rurkę umieszcza się w piecu do

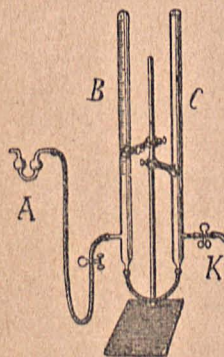


fig. 12.

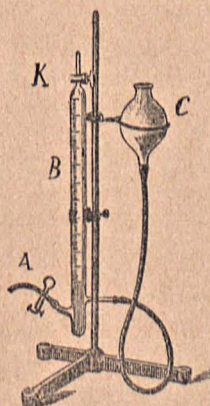


fig. 13.

spalenia, ogrzewa miejsce, w którym jest siatka lub blacha, a następnie miejsce, gdzie jest $\text{NaHCO}_3 + \text{MgCO}_3$, wydzielany CO_2 ruguje powietrze z rurki; powietrze to wypuszcza się z aparatu przez pochylenie rurek **B**, a dla przekonania się, czy jest ono wypchnięciem całkowicie,

chwytą się część wychodzącego gazu do **B**, jeżeli on zostanie całkowicie pochłonięty, będzie to znakiem, że powietrze wyrugowaniem zostało, wtedy ustawia się rurki **B** azotometrów pionowo, gazy w nie chwytą i przystępuje do ogrzewania warstwy CuO, leżącej za siatką lub blachą i warstwy, gdzie się znajduje badane ciało; ogrzewa się dotąd, aż objętość gazu w **B** przestanie się powiększać, wtedy znów ogrzewa się mieszaninę $\text{NaHCO}_3 + \text{MgCO}_3$ dla wyrugowania z rurki resztek azotu i przeprowadzenia go do **B**. Po przerwaniu doświadczenia uwzględnia się w myśl §. 3 str. 5. temperaturę t^0 stan barometru **B**, i odczytuje objętość

azotu; zamiast prężności pary wodnej, trzeba tu brać prężność pary KOH. Przy azotometrze *Schiffa* wydzielony azot, przez nałożenie na kranik **K** rurki kolankowej, wypełnionej wodą, wypycha się z przyrządu do eudiometru, napełnionego wodą i zanurzonego w wodzie, w tym razie w rachunek wchodzi prężność pary wodnej. Wydzielenie powietrza w tym sposobie jest niedokładnem i dlatego oznaczenia azotu wypadają tu o $\frac{1}{2}\%$ za wysokie.

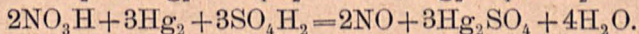
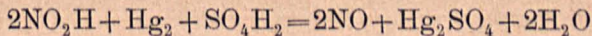
III. Prężność pary wodnej i wodnika potasowego c. wł. = 1,258 według Regnault'a & Kreuslera.

temperatura w °C	prężność pary wodnej, mierzona słupem rtęci w mm	prężność wodnika potasowego, mierzona słupem rtęci w mm	różnica obu prężności, mierzona rtęcią w mm	różnica prężności, mierzona KOH=1.258 w mm
10	9,16	6,19	2,97	32,4
11	9,79	6,58	3,21	34,6
12	10,46	7,02	3,44	37,2
13	11,16	7,48	3,68	39,7
14	11,91	7,99	3,92	42,3
15	12,70	8,53	4,17	45,4
16	13,54	9,13	4,41	47,5
17	14,42	9,77	4,65	50,2
18	15,36	10,47	4,89	52,9
19	16,35	11,20	5,15	55,6
20	17,39	11,97	5,42	58,3
21	18,49	12,80	5,69	61,5
22	19,66	13,70	5,96	64,4
23	20,89	14,62	6,27	68,0
24	22,18	15,60	6,58	71,2
25	23,55	16,65	6,90	74,5

N. B. liczby prężności dla ułamkowych temperatur znajduje się z obliczenia np. dla 20.3°C prężność pary wodnej będzie: = 18.49 - 17.39 = 1,10 mm \times 0,3 = 17,39 + 0,33 = 17.72 mm.

Azotyny, azotany, nitroza.

§. 9. Oznaczanie azotynów i azotanów może być wykonanem łatwo na podstawie reakcyj:



które się przeprowadza w nitrometrze fig. 14. Pod lejkiem **D**

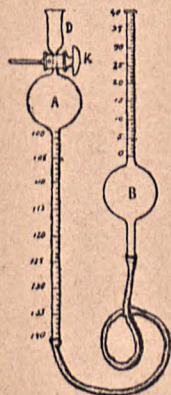


fig. 14.

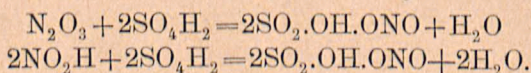
i dwudrożnym kranikiem **K**, znajduje się kula **A**, obejmująca 100^{cc} i dalej rurka miernicza do 140^{cc}, druga rurka miernicza nad kulą **B** ma podziałkę od 0 do 40^{cc}; kule **A** i **B** są równej objętości. Badanych ciał NO_2Na , NO_2K , NO_3Na , NO_3K trzeba brać tyle, aby wydzielony z nich NO zajmował objętość pośrednią między 100 i 140^{cc} np. przy NO_3K bierze się do próby około 0,42 gr, przy NO_3Na 0,35 gr. Odważoną ilość badanego ciała daje się do lejka **D**, oblewa $\frac{1}{2}$ ^{cc} wody i roztwór wprowadza ponad rtęć do kuli **A**, popłukuje $\frac{1}{2}$ ^{cc} wody i wprowadza bez powietrza do **A**, wreszcie daje się 15^{cc} mocnego SO_4H_2 , wprowadza do **A** bez powietrza i zawartość kuli mocno kłuci, miesza. Wydzielający się NO wypycha rtęć i SO_4H_2 do kuli **B** i drugiej rurki mierniczej. Po ostudzeniu aparatu, poziom rtęci w rurce **B** ustawia się tak wysoko, aby ciśnienia na powierzchni w obu rurkach były równe, a ponieważ warstwa 6,5 mm kwasu $\text{SO}_4\text{H}_2 = 1$ mm warstwy rtęci, przeto trzeba w przybliżeniu zmierzyć grubość warstwy SO_4H_2 i poziom rtęci rurki **B** ustawić odpowiednio wyżej nad poziomem rtęci w rurce **A** i dopiero odczytać objętość NO przy wiadomej temperaturze i stanie barometrycznym — i objętość tę sprowadzić do 0^o i 760 według wzoru:

$$V_0 = \frac{V_t B_t \cdot 273}{(273 + t) \cdot 760} = \frac{V_t B_t}{273 + t} \times 0,359.$$

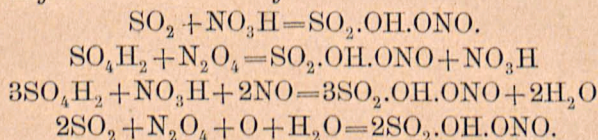
Ponieważ 1000^{cc} NO przy 0^o i 760 mm waży = 1,3426 gr, przeto znaną objętość przelicza się na wagę, następnie wagę NO na NO_2H (N_2O_3), lub NO_3H (N_2O_5). Zachodzące tu stosunki ilościowe są: $\text{NO} : \text{NO}_2\text{H} : \text{NO}_3\text{H} = 30 : 47 : 63$, z nich można obliczyć procentową zawartość azotynów, lub azotanów. Dla uniknięcia obliczeń, podał *G. Lunge* następującą tablicę, według której zredukowaną do 0^o i 760 mm objętość NO można zamienić na wagę badanych ciał:

NO cc	N mgr	NO mgr	N ₂ O ₃ mgr	N ₂ O ₅ mgr	NO ₃ H mgr	NO ₃ K mgr	NO ₃ Na mgr
1	0,627	1,343	1,701	2,417	2,820	4,521	3,805
2	1,254	2,686	3,402	4,834	5,640	9,042	7,610
3	1,881	4,029	5,103	7,251	8,400	13,563	11,415
4	2,508	5,372	6,804	9,668	11,280	18,084	15,220
5	3,135	6,715	8,505	12,085	14,100	22,605	19,025
6	3,762	8,058	10,206	14,502	16,920	27,126	22,830
7	4,389	9,401	11,907	16,919	19,740	31,647	26,635
8	5,016	10,744	13,608	19,336	22,560	36,168	30,440
9	5,643	12,087	15,309	21,753	25,380	40,689	34,245

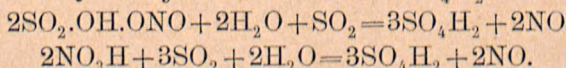
§. 10. Oznaczenie nitrozy. Nitroza jest produktem pośrednim przy wyrobie kwasu siarkowego i jest głównie roztworem kwasów NO₂H, NO₃H w kwasie SO₄H₂, przyczem NO₂H daje z SO₄H₂ tak zwany kwas nitrozylosiarkowy:



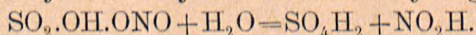
W komorach reakcyjnych mogą istnieć różne warunki, prowadzące do powstawania kwasu nitrozylosiarkowego, t. zw. niekiedy kryształów komorowych:



Wytwarzanie nitrozy w wieży *Gay-Lussaca* prowadzi się umyślnie w celu zatrzymania tlenków azotu. Ta nitroza ma w sobie i NO₃H; odpowiednio rozcieńczona, ogrzana i zetknięta z SO₂ w wieży *Glowera*, wydziela tlenki azotu, które w komorach znów służą do wytworzenia kwasu SO₄H₂.



Kwas nitrozylosiarkowy z nadmiarem wody ulega rozkładowi:

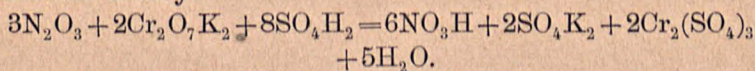


Ilość kwasów NO₂H i NO₃H w nitrozie wynosi 1—3%. Dla kontroli fabrykacji trzeba oba te kwasy oznaczać oddzielnie.

1. Oznaczenie kwasu azotawego, NO₂H w nitrozie uskutecznić można mianowaniem za pomocą kameleonu, w myśl reakcji:
 $5\text{N}_2\text{O}_3 + 4\text{MnO}_4\text{K} + 6\text{SO}_4\text{H}_2 = 10\text{NO}_3\text{H} + 2\text{SO}_4\text{K}_2 + 4\text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}.$

Otrzymuje się roztwór kameleonu $\frac{1}{2}$ normalny, zawierający 15,82 gr MnO_4K w 1000^{cc}; miano tego roztworu sprawdza się żelazem metalicznym. Tak otrzymanego roztworu 1^{cc} = 0,0095 gr N_2O_3 . Z tego roztworu bierze się 50^{cc} do kolbki, rozcieńcza pięciokrotną ilością wody letniej o 30–40° i z biurety tak długo dolewa do roztworu MnO_4K badaną nitrozę, aż zginie całkowicie zabarwienie kameleonu. Zużytych x^{cc} nitrozy odpowiada = 50 × 0,0095 gr N_2O_3 , a jeżeli oznaczyć ciężar właściwy d nitrozy, wtedy $x \cdot d = m$ gr nitrozy zawiera = 50 × 0,0095 gr N_2O_3 , co można przeliczyć na NO_2H .

2. Oznaczenie NO_2H w nitrozie można też wykonać na podstawie reakcji:



W tym celu rozpuszcza się 73,8 gr czystego $Cr_2O_7K_2$ w 2000^{cc} = 2 l i z tego roztworu bierze się 20^{cc} do kolbki i badaną nitrozę dolewa z biurety z kranikiem szklannym, ciągle mieszając płyn. Płyn zmienia kolejno barwę, przechodzi z brunatnego na brunatnożółty, brunatnozielony, żółtozielony, w końcu na niebieskozielony. Wystąpienie tej ostatecznej barwy płynu jest wyraźne, szczególnie, jeżeli płyn obserwować pod światło.

Z ilości zużytych cc nitrozy oblicza się ilość N_2O_3 lub N_2O_5 lub NO_3Na jako 95% NO_3Na . Użyte 20^{cc} $Cr_2O_7K_2$ dają według reakcji = 0,12 gr O i wskazują = 0,285 gr N_2O_3 respec. = 0,6375 gr $NaNO_3$ lub = 0,671 gr 95% NO_3Na . Ilość cc zużytej nitrozy przelicza się na gramy, biorąc ciężar właściwy nitrozy = 1,7. Jeżeli użyto np. 12^{cc} nitrozy, to odpowiada to = 12 × 1,7 = 20,4 gr nitrozy i daje = $\frac{0,671 \times 100}{20,4} = 3,3\%$ NO_3Na .

zużyto cc nitrozy	w 100 cz. wag. nitrozy jest % 36°B NO_3H ; % NO_3Na	zużyto cc nitrozy	w 100 cz. wag. nitrozy jest % 36°B NO_3H ; % NO_3Na
------------------------	--	------------------------	--

10	4,90	3,90	19	2,60	2,05
11	4,25	3,40	20	2,45	1,95
12	4,10	3,30	21	2,35	1,85
13	3,80	3,00	22	2,25	1,80
14	3,50	2,80	23	2,15	1,70
15	3,30	2,60	24	2,05	1,60
16	3,05	2,45	25	1,95	1,55
17	2,90	2,30	26	1,80	1,45
18	2,75	2,20	30	1,65	1,30

3. Oznaczenie kwasu azotowego NO_3H w nitrozie można wykonać pośrednio, nitrometrycznie, oznaczając w myśl §. 9. str. 13. sumę kwasów NO_2H i NO_3H i odejmując od niej ilość kwasu NO_2H , oznaczoną kameleonem §. 10.1. lub sposobem §. 10.2. Rurkę mierniczą **A** nitrometru fig. 15. napełnia się rtęcią, aż po

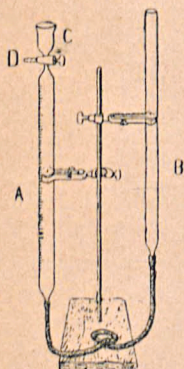
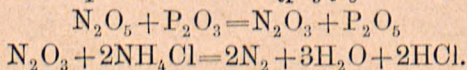


fig. 15.

kranik dwudrożny **D**, następnie z pipetki podzielonej na $\frac{1}{100}$ cc daje się do lejka **C**, zależnie od mocy nitrozy, 0,5—1^{cc}, opuszcza rurkę **B** i ostrożnie otwiera kranik **D**, aby wprowadzić do przyrządu nitrozę, bez wprowadzenia powietrza, w tej chwili kranik się zamyka. Do lejka daje się 2—3^{cc} stężonego SO_4H_2 , znów wprowadza do **A**, takie popłukiwanie lejka uskutecznia się 2—3 razy, aby w sumie użyć 5^{cc} SO_4H_2 . Następnie w nitrometrze wywołuje się reakcję przez klucenie roztworu z rtęcią. W tym celu przechyla się rurkę **A** tak, aby roztwór doszedł do

dolnego końca nitrometru, lecz nie do kauczuku i raptownie przywraca ją do pionowego położenia. Powtarza się to kilkakrotnie, wywiązuje się NO , a po 2 minutach takiego skłucania reakcja ustaje. Kiedy piana zginie i temperatura wyrówna się z pokojową, wtedy rurkę **B** ustawia się tak wysoko, aby ciśnienia w obu rurkach były równe t. j. w **B** poziom rtęci musi stać wyżej, niż w **A**, przy zachowaniu stosunku, że 6,5 mm kwasu = 1 mm rtęci i odczytuje objętość NO . Czy takie ustawienie było dokładnem, można sprawdzić po odczytaniu objętości NO ; w tym celu otwiera się kranik **D**, jeżeli rtęć podniesie się w **A**, wtedy ustawienie w **B** było za wysokiem i odwrotnie; w tym razie do odczytanej objętości NO trzeba dodać, lub odjąć 0,1^{cc}; większych błędów tu się nie popełnia. Odczytaną objętość NO przy temperaturze t^0 i ciśnieniu barometrycznem B według wzoru z §. 9. str. 13. sprowadza się do 0^0 i 760 mm, według tablicy str. 14. przelicza na wagę, z tej wagi na NO_2H , a od otrzymanej sumy odejmuje ilość NO_2H , oznaczoną kameleonem i dopiero resztę NO_2H przelicza się na NO_3H .

§. 11. Oznaczenie N w azotanach według sposobu *Gantter'a* można wykonać na podstawie następujących reakcyj:



Wydzielony azot chwyta się do gazowolumentru fig. 17, 18. Tu azotu wydzielą się 2 razy więcej, niż go jest w azotanie. Do naczynia A fig. 16. daje się 3^{cc} roztworu azotanu, zawierającego

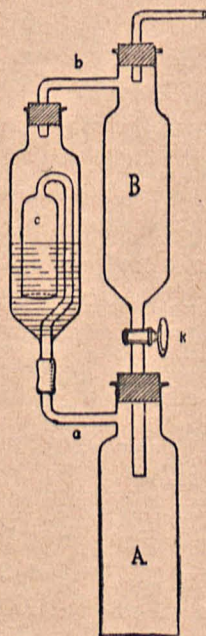


fig. 16.

około 0,3 gr ciała np. NO_3K ; równocześnie z azotanem daje się około 0,5 gr NH_4Cl i 0,5 gr kryst. P_2O_5 i jeszcze 2^{cc} SO_4H_2 (2 obj. na 1 obj. wody); do pipety B^o daje się 5^{cc} tegoż samego SO_4H_2 , do C daje się NaOH i zestawia przyrząd. Przyrząd najpierw się oziębia, później ogrzewa słabo płomykiem, wydzielą się równomiernie N, potem dopuszcza się SO_4H_2 z B, i znów podgrzewa aż do wrzenia kolbki A, aż przestanie się przez C wydzielac gaz. Pierwsze ogrzewanie powinno być słabe, aby przez C nie wydzielal się N_2O_3 , a tylko sam N.

Sposób ten można użyć do badania azotanów, do oznaczenia N_2O_5 w wodach, do analizy azotynów, naturalnie z pominięciem w tym razie P_2O_3 itd.

§. 12. Gazowolumentr. Dla uniknięcia obliczeń przy sprowadzaniu dowolnej objętości gazu do 0° i 760 mm podał *Lunge* przyrząd, pozwalający odrazu odczytać objętość gazu

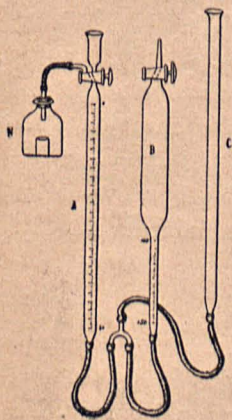


fig. 17.

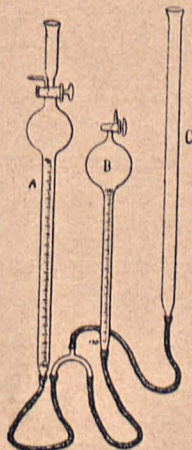


fig. 18.

przy 0° i 760 mm, przez co odpada użycie wzorów i odnośne liczenia. Przyrząd ten, zwany gazowolumentrem, fig. 17. i 18. składa się z trzech rurek A, B, C, odpowiednio połączonych kauczukiem i zaopatrzonych kranikami i podziałkami. Do rurki A wprowadza się ponad rtęć gaz wydzielany przy reakcji, albo w samej rurce, albo w na-

czynniu pomocniczem N fig. 17., w rurce zaś redukcyjnej **B** znajduje się suche powietrze w takiej ilości, że po ściśnięciu go rtęcią z rurki **C** do znaku 100^{cc}, zawiera rurka **B** równo 100^{cc} powietrza przy normalnych warunkach 0^o i 760 mm. Po przeprowadzonej reakcyi, podnoszeniem lub opuszczaniem rurki **C**, sciska się w **B** powietrze tak, aby rtęć doszła do podziałki 100^{cc} t. j. aby w **B** otrzymać 100^{cc} powietrza przy 0^o i 760 mm, wyrównywa poziom rtęci w **A** z poziomem w **B**, wtedy odczytana objętość gazu w **A** będzie objętością jego przy 0^o i 760 mm.

Dla wprowadzenia zaś do **B** odpowiedniej ilości powietrza tak postępujemy: otwiera się kraniki rurek **A** i **B**, do rurki **C** dolewa się rtęć i, jeżeli się operuje z gazami mokremi, do rurki **B** daje się kroplę wody, jeżeli z suchymi — kroplę SO₄H₂, odczytuje temperaturę t^0 i stan barometru B_t i oblicza według wzorów

$$V_t^{B_t} = V_0 \frac{273 (B_t - b)}{(273 + t) \cdot 760} \text{ dla mokrych gazów, lub}$$

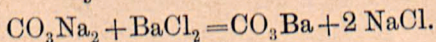
$$V_t^{B_t} = V_0 \frac{273 \cdot B_t}{(273 + t) \cdot 760} \text{ dla suchych gazów}$$

jaką objętość 100^{cc} powietrza przy 0^o i 760 mm zajmą przy danych warunkach t^0 i B_t . Jeżeli się np. znajdzie 115,4^{cc}, wtedy za pomocą rurki **C** ustawia się rtęć w rurce **B** na podziałce 115,4 i zamyka kran rurki **B**. Ustawienie to wystarcza raz na zawsze.

Wodniki, soda, potaż, popiół.

§. 13. Wodnik sodowy. Handlowy NaOH przyciąga z powietrza H₂O i CO₂, przeto potrzeba w nim oznaczać ilość NaOH i ilość CO₃Na₂; na inne zanieczyszczenia, jako mniej ważne w zastosowaniu, nie zwraca się uwagi.

1. Oznaczenie NaOH. Waży się a gr (0,5—1 gr) wodnika handlowego, rozpuszcza w wodzie, zadaje nadmiarem BaCl₂, wtedy zachodzi reakcyja:



Dopełnia się wodą do 100^{cc} kłuci, filtruje przez suchy filtr np. 50^{cc} płynu = $\frac{1}{2}$ a gr wodnika; do tego płynu dodaje się lakmusu i mianuje normalnym HCl do wystąpienia czerwonej barwy. Na $\frac{1}{2}$ a gr wodnika zużyto x^{cc} norm. HCl. Ponieważ 1^{cc} norm.

$\text{HCl} = 0,040 \text{ gr NaOH}$, przeto $x,0,040 = m \text{ gr NaOH}$; zatem w $a \text{ gr}$ wodnika badanego będzie $2 m \text{ gr NaOH}$, zład

$$a : 2 m = 100 : x, \text{ a z tego}$$

$$x = \frac{2 \cdot m \cdot 100}{a} = n\% \text{ NaOH.}$$

IV. Tablica procentowości wodnika sodowego, NaOH

przy 15°C.

ciężar właściwy	stopnie Twaddella	stopnie Beau-mège	procent Na ₂ O	procent NaOH	1 m ³ zawiera kilogramów	
					Na ₂ O	NaOH
1,007	1,4	1	0,47	0,61	4	6
1,014	2,8	2	0,93	1,20	9	12
1,022	4,4	3	1,55	2,00	16	21
1,029	5,8	4	2,10	2,71	22	28
1,036	7,2	5	2,60	3,35	27	35
1,045	9,0	6	3,10	4,00	32	42
1,052	10,4	7	3,60	4,64	38	49
1,060	12,0	8	4,10	5,29	43	56
1,067	13,4	9	4,55	5,87	49	63
1,075	15,0	10	5,08	6,55	55	70
1,083	16,6	11	5,67	7,31	61	79
1,091	18,2	12	6,20	8,00	68	87
1,100	20,0	13	6,73	8,68	74	95
1,108	21,6	14	7,30	9,42	81	104
1,116	23,2	15	7,80	10,06	87	112
1,125	25,0	16	8,50	10,97	96	123
1,134	26,8	17	9,18	11,84	104	134
1,142	28,4	18	9,80	12,64	112	144
1,152	30,4	19	10,50	13,55	121	156
1,162	32,4	20	11,14	14,37	129	167
1,171	34,2	21	11,73	15,13	137	177
1,180	36,0	22	12,33	15,91	146	188
1,190	38,0	23	13,00	16,77	155	200
1,200	40,0	24	13,70	17,67	164	212
1,210	42,0	25	14,40	18,58	174	225
1,220	44,0	26	15,18	19,58	185	239
1,231	46,2	27	15,96	20,59	196	253
1,241	48,2	28	16,76	21,42	208	266
1,252	50,4	29	17,55	22,64	220	283
1,263	52,6	30	18,35	23,67	232	299
1,274	54,8	31	19,23	24,81	245	316

ciężar właściwy	stopnie Twaddella	stopnie Beaumégó	procent Na ₂ O	procent NaOH	1 m ³ zawiera kilogramów	
					Na ₂ O	NaOH
1,285	57,0	32	20,00	25,80	257	332
1,297	59,4	33	20,80	26,83	270	348
1,308	61,6	34	21,55	27,80	282	364
1,320	64,0	35	22,35	28,83	295	381
1,332	66,4	36	23,20	29,93	309	399
1,345	69,0	37	24,20	31,22	326	420
1,357	71,4	38	25,17	32,47	342	441
1,370	74,0	39	26,12	33,69	359	462
1,383	76,6	40	27,10	34,96	375	483
1,397	79,4	41	28,10	36,25	392	506
1,410	82,0	42	29,05	37,47	410	528
1,424	84,8	43	30,08	38,80	428	553
1,438	87,6	44	31,00	39,99	446	575
1,453	90,6	45	32,10	41,41	466	602
1,468	93,6	46	33,20	42,83	487	629
1,483	96,6	47	34,40	44,38	510	658
1,498	99,6	48	35,70	46,15	535	691
1,514	102,8	49	36,90	47,60	559	721
1,530	106,0	50	38,00	49,02	581	750

2. Oznaczenie CO₃Na₂. Odważonych *a* gr wodnika rozpuszcza się w dowolnej ilości wody, dodaje lakmusu i mianuje norm. HCl do wystąpienia stałej czerwonej barwy, po zagotowaniu płynu. Zużyto *x*^{cc} norm. HCl. Rezultat cały przelicza się na sam NaOH, wtedy mamy $x \cdot 0,040 = m$ gr NaOH w *a* gr badanego wodnika. Zkąd

$$a : m = 100 : x$$

$$x = \frac{100 \cdot m}{a} = n' \% \text{ NaOH}$$

różnica $n' - n = p$, przeliczona na CO₃Na₂, według proporecy 2 NaOH : CO₃Na₂ = *p* : *x*, a że 2 NaOH : CO₃Na₂ = 80 : 106 przeto,

$$x = \frac{106}{80} p = \frac{53}{40} p \% \text{ CO}_3\text{Na}_2.$$

§. 14. Wodnik potasowy analizuje się tak samo, jak wodnik sodowy, tylko w obliczenia wchodzi inne ilości.

1. Oznaczenie KOH. Odważonych *a* gr wodnika rozpuszcza się w dowolnej ilości wody, dodaje lakmusu i mianuje normalnym HCl, przy końcu na gorąco. Jeżeli zużyto *x*^{cc} norm. HCl,

wtedy, ponieważ 1^{cc} norm. HCl = 0,0561 gr KOH, mamy $x \cdot 0,0561 = m$ gr KOH, zład : $a : m = 100 : x$

$$x = \frac{100 m}{a} = n \% \text{ KOH,}$$

którą to ilość trzeba zmniejszyć o procent CO_3K_2 .

2. Oznaczenie CO_3K_2 . Odważonych a gr wodnika rozpuszczono w wodzie, zadano BaCl_2 , dopełniono do 100^{cc} przefiltrowano przez suchy filtr 50^{cc} płynu = $\frac{1}{2} a$ gr wodnika i miano wano normalnym HCl, którego zużyto x ^{cc} na 50^{cc} płynu. Wtedy mamy $2 \cdot x \cdot 0,0561 = m$ gr KOH i $a : m = 100 : x$

$$\text{zład } x = \frac{m \cdot 100}{a} = n' \% \text{ KOH.}$$

Dalej $n - n' = p \% \text{ KOH}$, co pomnożywszy przez $\frac{138,2}{112,1}$, gdyż

$$2 \text{ KOH} : \text{CO}_3\text{K}_2 = 112,1 : 138,2$$

otrzymamy procent CO_3K_2 .

V. Tablica procentowości wodnika potasowego, KOH

przy 15°C.

ciężar właściwy	stopnie Twaddella	stopnie Beau-mégo	100 części wago-wych zawierają		1 m ³ zawiera kilogramów	
			K ₂ O	KOH	K ₂ O	KOH
1,007	1,4	1	0,7	0,9	7	9
1,014	2,8	2	1,4	1,7	14	17
1,022	4,4	3	2,2	2,6	22	26
1,029	5,8	4	2,9	3,5	30	36
1,037	7,4	5	3,8	4,5	39	46
1,045	9,0	6	4,7	5,6	49	58
1,052	10,4	7	5,4	6,4	57	67
1,060	12,0	8	6,2	7,4	66	78
1,067	13,4	9	6,9	8,2	74	88
1,075	15,0	10	7,7	9,2	83	99
1,083	16,6	11	8,5	10,1	92	109
1,091	18,2	12	9,2	10,9	100	119
1,100	20,0	13	10,1	12,0	111	132
1,108	21,6	14	10,8	12,9	119	143
1,116	23,2	15	11,6	13,8	129	153
1,125	25,0	16	12,4	14,8	140	167
1,134	26,8	17	13,2	15,7	150	178
1,142	28,4	18	13,9	16,5	159	188

ciężar właściwy	stopnie Twaddella	stopnie Beau- mého	100 części wago- wych zawierają		1 m ³ zawiera kilogramów	
			K ₂ O	KOH	K ₂ O	KOH
1,152	30,4	19	14,8	17,6	170	203
1,162	32,4	20	15,6	18,6	181	216
1,171	34,2	21	16,4	19,5	192	228
1,180	36,0	22	17,2	20,5	203	242
1,190	38,0	23	18,0	21,4	214	255
1,200	40,0	24	18,8	22,4	226	269
1,210	42,0	25	19,6	23,3	237	282
1,220	44,0	26	20,3	24,2	248	295
1,231	46,2	27	21,1	25,1	260	309
1,241	48,2	28	21,9	26,1	272	324
1,252	50,4	29	22,7	27,0	284	338
1,263	52,6	30	23,5	28,0	297	353
1,274	54,8	31	24,2	28,9	308	368
1,285	57,0	32	25,0	29,8	321	385
1,297	59,4	33	25,8	30,7	335	398
1,308	61,6	34	26,7	31,8	349	416
1,320	64,0	35	27,5	32,7	363	432
1,332	66,4	36	28,3	33,7	377	449
1,345	69,0	37	29,3	34,9	394	469
1,357	71,4	38	30,2	35,9	410	487
1,370	74,0	39	31,0	36,9	425	506
1,383	76,6	40	31,8	37,8	440	522
1,397	79,4	41	32,7	38,9	457	543
1,410	82,0	42	33,5	39,9	472	563
1,424	84,8	43	34,4	40,9	490	582
1,438	87,6	44	35,4	42,1	509	605
1,453	90,6	45	36,5	43,4	530	631
1,468	93,6	46	37,5	44,6	549	655
1,483	96,6	47	38,5	45,8	571	679
1,498	99,6	48	39,6	47,1	593	706
1,514	102,8	49	40,6	48,3	615	731
1,530	106,0	50	41,5	49,4	635	756
1,546	109,2	51	42,5	50,6	655	779
1,563	112,6	52	43,6	51,9	681	811
1,580	116,0	53	44,7	53,2	706	840
1,597	119,4	54	45,8	54,5	731	870
1,615	123,0	55	47,0	55,9	759	902
1,634	126,8	56	48,3	57,5	789	940

§. 15. Soda. Chemicznie czysta, palona soda, ma skład CO_3Na_2 , chemicznie czysta soda krystaliczna — $\text{CO}_3\text{Na}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Mocne roztwory sody przy 34—35° wydzielają kryształy

$\text{CO}_3\text{Na}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ t. zw. termonatrit; nasycone na gorąco roztwory, stygnąc bez dostępu powietrza, wydzielają kryształy $\text{CO}_3\text{Na}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Prócz tych węglanów, znane są inne, rzadziej otrzymywane. Bezwodna soda topi się przy umiarkowanej czerwoności, przyczem nieznacznie się rozkłada: $\text{CO}_3\text{Na}_2 = \text{Na}_2\text{O} + \text{CO}_2$. Prócz czystej sody, istnieje w handlu dwuwęglan sodowy CO_3NaH , który przy wypalaniu, albo gotowaniu wodnych roztworów, rozkłada się w myśl wzoru: $2\text{CO}_3\text{NaH} = \text{CO}_3\text{Na}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$, wskutek czego handlowy ten produkt zawsze zawiera pewną ilość CO_3Na_2 . Dwuwęglan sodowy od sody różni się mniejszą rozpuszczalnością w wodzie: 100 cz. wody przy odpowiedniej temperaturze rozpuszczają:

	0°	20°	30°	32,5°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°	105°
CO_3Na_2	7,1	21,4	38,1	59,0	—	—	—	—	46,2	45,7	45,4	45,1
CO_3NaH	7,92	9,84	10,8	—	11,78	12,72	13,68	14,64	—	—	—	—

Na zasadzie rozpuszczalności można oddzielić CO_3Na_2 z CO_3NaH przemywaniem tego ostatniego małemi ilościami wody, lub lepiej zwilżeniem 50% alkoholem i wyciskaniem CO_3NaH pomiędzy bibułą. Przy suszeniu na powietrzu zwilżonego CO_3NaH , nawet przy zwyczajnej temperaturze powstaje zawsze pewna ilość CO_3Na_2 . Dla wykrycia CO_3Na_2 w CO_3NaH kłuci się w zamkniętym naczyniu 1 gr CO_3NaH + 1,5 gr wody + 0,3 gr kalomelu. Jeżeli jest CO_3Na_2 , wtedy kalomel barwi się na kolor szary, jeżeli nie ma CO_3Na_2 , mieszanina pozostanie białą.

W handlu istnieje naturalna mieszanina $\text{CO}_3\text{Na}_2 + 2\text{CO}_3\text{NaH} + 3\text{H}_2\text{O}$, jako *trona* lub *wrao*, pochodząca z Ameryki, Egiptu, Węgier itd. Też samą mieszaninę otrzymuje się sztucznie, przez zagotowanie i ostudzenie roztworu CO_3NaH .

Handlowa soda bywa rozmaicie otrzymywaną i oczyszczoną, wskutek czego zawiera raz mniej, drugi raz więcej najrozmaitszych domieszek. Handlowa, palona soda zawiera w sobie prawie zawsze, NaCl , SO_4Na_2 , NaOH itd. Kryształiczna soda jest czystsza i przez kilkakrotne przekryształizowywanie może być całkowicie oczyszczoną. Handlowe gatunki sody mogą np. wykazać skład następujący:

	palona	prima	secunda	rafinowana	palona z kryształicznej
CO_3Na_2	71,61	84,00	68,90	87,86	98,12%
NaOH	11,23	1,06	14,43	0,28	—

	palona	prima	secunda	rafino- wana	palona z kry- stalicznej
SO_4Na_2	10,20	8,56	7,01	9,76	1,07%
SO_3Na_2	1,11	śląd	2,23	—	—
$\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$	śląd	—	śląd	—	—
SNa_2	—	—	1,31	—	—
NaCl	3,05	3,22	3,94	—	0,74
$\text{Al}_2\text{O}_6\text{Na}_6$	0,92	1,01	1,01	0,71	—
SiO_4Na_4	1,04	0,98	1,03	0,31	—
ciał nierozp.	0,31	0,71	0,81	0,49	—

Dla ocenienia technicznej wartości sody handlowej potrzeba w niej oznaczyć: ilość wody, alkaliczność — stopniowość, lub procentowość, kaustyczność t. j. ilość NaOH , a w razach specjalnych zastosowań wykonać jeszcze pojedyncze oznaczenia SO_4Na_2 , SO_3Na_2 , $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$, Na_2S , NaCl itd.

1. Oznaczenie wody uskutecznia się słabym przepalaniem odważonej (2—3 gr) próbki sody na płomyku gazowym w tygielku platynowym, lub porcelanowym. Strata na wadze daje ilość wody, którą się przelicza na procent.

2. Oznaczenie alkaliczności. Ilość zobojętnianych przez sodę kwasów o znanej ich zawartości nazywa się stopniem alkaliczności sody. Stopień ten zależnym jest od ilości CO_3Na_2 , NaOH , Na_2S , $\text{Al}_2\text{O}_6\text{Na}_6$, SiO_4Na_4 , a zaś niezależnym od związków SO_3Na_2 , SO_4Na_2 , NaCl itd.

Dla oznaczenia alkaliczności, roztwór dokładnie odważonych 5 gr sody w 100—150^{cc} wody ogrzewa się do 70—80° i dolewa doń norm. SO_4H_2 , a kiedy już widocznie przestanie się wydzielać CO_2 dodaje lakmusu i normalnego SO_4H_2 , aż wystąpi czerwone zabarwienie; ogrzewa do wrzenia, przyczem zwykle barwa staje się niebieską, wskutek wyrugowania z plynu CO_2 i przeprowadzenia NaHCO_3 na CO_3Na_2 ; do zniebieszczonego wrzącego roztworu dodaje się tyle kroplami norm. SO_4H_2 , aż po gotowaniu barwa czerwona nie przestanie znikać. Tym sposobem oznaczy się ilość kwasu, potrzebną do zobojętnienia 5 gr sody, a pomnożywszy ją przez 20, otrzymamy t. zw. *procent alkaliczności*, albo stopień *Descroizilles'a* Np. na 5 gr sody zużyto 41,5^{cc} norm. SO_4H_2 , którego 1^{cc} = 0,049 gr SO_4H_2 , wtedy:

$$41,5 \times 0,049 \times 20 = 40,7^0 \text{ Descroizilles'a.}$$

zatem 100 gr sody wymaga do zobojętnienia 40,7 gr SO_4H_2 . Na

zasadzie stosunku: $\text{SO}_4\text{H}_2 : \text{CO}_3\text{Na}_2 : \text{Na}_2\text{O} : 2\text{NaOH} : \text{CO}_3\text{Na}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
 $= 49 : 53 : 31 : 40 : 143$ można ten stopień alkaliczności dowolnie
 przeliczyć na CO_3Na_2 , na Na_2O , na NaOH , lub na $\text{CO}_3\text{Na}_2 \cdot$
 $10\text{H}_2\text{O}$ z proporcyj:

$$49\text{SO}_4\text{H}_2 : 53\text{Na}_2\text{CO}_3 = 40,7 : x$$

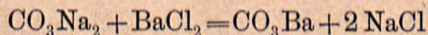
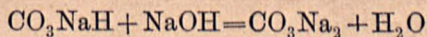
$$49\text{SO}_4\text{H}_2 : 40\text{NaOH} = 40,7 : x' \text{ itd.}$$

Alkaliczność, przeliczona na CO_3Na_2 daje stopnie *niemieckie*,
 przeliczona na Na_2O — stopnie *angielskie*, lub stopnie *Gay-Lussaca*. Np. Soda okazująca $80,4^\circ$ niemieckich $= 74,3^\circ$ *Descroizilles'a*
 $= 47,6^\circ$ angielskich $= 47,6^\circ$ *Gay-Lussaca* $= 47\%$ Na_2O .

3. Oznaczenie kaustyczności. Rozpuszcza się *a gr* sody
 w wodzie, dodaje BaCl_2 , kluci, dopełnia do 500°C , z tego przez
 suchy filtr odbiera $100^\circ\text{C} = \frac{1}{5}a$ *gr* sody i mianuje norm. HCl . Na 100°C
 płynu zużyto $x^\circ\text{C}$ norm. HCl , wtedy wedle §. 13. 1. mamy $x,0,040 =$
 m *gr* NaOH , a dalej $\frac{1}{5}a : m = 100 : x$, z ką $x = \frac{100 \cdot m}{\frac{1}{5}a} = n\%$ NaOH .

4. Oznaczenie CO_3Na_2 . Rozpuszczamy *a gr* sody w wodzie,
 jeżeli roztwór jest mętny, można go przefiltrować, filtr wycić.
 Roztwór zadaje się lakmusem i mianuje norm. HCl . Zużyto
 $x^\circ\text{C}$ norm. HCl , wtedy $x,0,053 = m$ *gr* Na_2CO_3 , dalej $a : m = 100 : x$,
 z ką $x = \frac{100 \cdot m}{a} = n'\%$ CO_3Na_2 . Rezultat ten jest niedokładnym,
 gdyż soda zawiera i NaOH , przeto trzeba go zmniejszyć o ilość
 n poprzednio znalezionej i przeliczonej na Na_2CO_3 . Różnica
 $n' - n = p$ daje dopiero procent CO_3Na_2 .

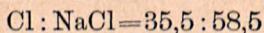
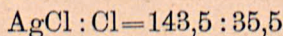
5. Oznaczenie $\text{CO}_3\text{Na}_2 + \text{CO}_3\text{NaH}$. Ważymy 5—10 *gr* mię-
 szaniny, rozpuszczamy w wodzie do 500°C i roztwór dzielimy
 na dwie równe części: w jednej oznacza się ogólną *alkaliczność*,
 według §. 15. 2. normalnym SO_4H_2 ; drugą część zadaje się taką
 ilością *cc* normalnego NaOH , wolnego od CO_2 , jaką użyto do
 mianowania pierwszej części płynu kwasu normalnego, strąca
 BaCl_2 lub CaCl_2 , dopełnia do pewnego znaku, filtruje oznaczoną
 część płynu i filtrat mianuje $\frac{1}{10}$ norm. SO_4H_2 . Tu zachodzą re-
 akcje:



t. j. CO_3NaH , równoważna mu ilość dodanego NaOH , a także
 pierwotny CO_3Na_2 rozkładają się z BaCl_2 na CO_3Ba i 2NaCl , a

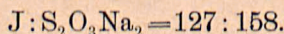
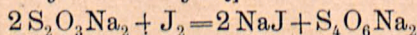
tylko ta ilość dodanego NaOH, która odpowiada samemu tylko CO_3Na_2 nie ulega zmianie, i ta tylko daje się w filtracji oznaczyć. Np. mieszanina z 5 gr $\text{CO}_3\text{NaH} + 0,265 \text{ gr } \text{CO}_3\text{Na}_2 = 94,97\%$ $\text{CO}_3\text{NaH} + 5,03\%$ CO_3Na_2 , potrzebuje do zobojętnienia 64,5^{cc} norm. kwasu. Taką samą ilość tejże mieszaniny zadano 64,5^{cc} norm. NaOH i nadmiarem BaCl_2 , rozcieńczono do 250^{cc}, przefiltrowano. Na 150^{cc} filtratu zużyto do zobojętnienia 30,6^{cc} $\frac{1}{10}$ norm. SO_4H_2 , a więc 250^{cc} filtratu zużyłoby 51^{cc} $\frac{1}{10}$ norm. kwasu, co odpowiada = 0,270 gr CO_3Na_2 . Z tych rezultatów wypada, że mieszanina zawiera = 94,77% $\text{CO}_3\text{NaH} + 5,12\%$ CO_3Na_2 .

6. Oznaczenie NaCl. Rozpuszcza się 2—5 gr sody w słabym, wolnym od chloru NO_3H , roztwór mocno ogrzewa i dodaje około 1 gr NO_3Ag suchego lub rozpuszczonego, gotuje, mięsza pałeczką. Po odstaniu zbiera się na filtrze AgCl , przemywa, suszy, spala filtr, stapia AgCl i waży. Z wagi AgCl oblicza ilość Cl, a z tej ilość NaCl, wiedząc, że:

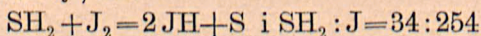


7. Oznaczenie SO_4Na_2 . Rozpuszcza się 5—10 gr sody w słabym, wolnym od SO_4H_2 , kwasie solnym, ogrzewa do wrzenia i na gorąco zadaje BaCl_2 . Po 6 godzinach stania zbiera się SO_4Ba na filtrze, przemywa dobrze, suszy, przepala, waży i przelicza na SO_4Na_2 , wiedząc, że: $\text{SO}_4\text{Ba} : \text{SO}_4\text{Na}_2 = 233 : 142$.

8. Oznaczenie $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$. Roztwór 20—40 gr sody zadaje się roztworem SO_4Zn lub SO_4Mn tak długo, dopóki powstaje osad ZnS lub MnS , osad ten zbiera się na filtrze, dobrze przemywa, i w filtracji, zadany krochmalem, oznacza się $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ mianowanym roztworem jodu do wystąpienia niebieskiej barwy.

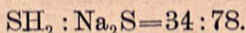


9. Oznaczenie Na_2S . Roztwór 20—40 gr sody zakwasza się kwasem octowym, wtedy wydziela się SH_2 i $\text{S}_2\text{O}_3\text{H}_2$ z Na_2S i $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$, zadaje płyn krochmalem i wspólną ilość SH_2 i $\text{S}_2\text{O}_3\text{H}_2$ oznacza mianowanym roztworem jodu do wystąpienia barwy niebieskiej. Wiedząc, że:

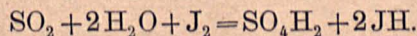
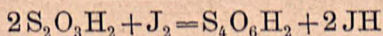
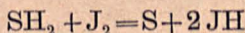


odejmujemy od zużytej tu ilości jodu, tę jego ilość, która powinna być zużyta w §. 15. 8. na sam tylko $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$, otrzymamy

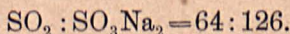
ilość jodu, która wychodzi tylko na SH_2 , co wreszcie przelicza się na Na_2S , wiedząc, że:



10. Oznaczenie SO_3Na_2 . Roztwór 20 40gr sody w wygotowanej wodzie oblewa się nadmiarem mianowanego roztworu jodu, wprowadza nadmiar HCl , zatyka naczynie i dobrze kluci. Pod działaniem HCl wydziela się SH_2 z Na_2S , dalej $\text{S}_2\text{O}_3\text{H}_2$ z $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ i SO_2 z SO_3Na_2 ; $-\text{SO}_3\text{Na}_2 + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$, $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2 + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 + \text{S}$, a następnie zachodzą z jodem reakcje:



Nadmiar jodu, po dolaniu krochmalu, znosi się mianowanym roztworem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, przez co znajdziemy ilość jodu, wchodzącą w reakcję z ciałami Na_2S , $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ i SO_3Na_2 . Jeżeli poprzednio oznaczono już ilość Na_2S i $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$, można już łatwo obliczyć ilość SO_3Na_2 , wiedząc, że:

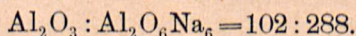


Można też SO_3Na_2 wobec $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ inaczej oznaczyć: do jakich 300^{cc} roztworu z 20—40gr sody dodaje się świeżo strąconego CO_3Zn lub CO_3Cd i w zakorkowanej kolbie dość długo i mocno kluci, wtedy przejdzie Na_2S na ZnS lub CdS , w roztworze zostanie niezmieniony $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ i SO_3Na_2 , roztwór dopełnia się wodą do 500^{cc} i jeszcze raz kluci, daje odstać i filtruje do drugiej kolbki równo 250^{cc} płynu I, resztę płynu zbiera się całkowicie do innej większej kolbki przez filtr, osad na filtrze dobrze przemywa, aby nie stracić nic z płynu II. Teraz płyn I mianuje się jodem, przez co SO_3H_2 przechodzi w SO_4H_2 , a $\text{S}_2\text{O}_3\text{H}_2$ w $\text{S}_4\text{O}_6\text{H}_2$. Po zmianowaniu jodem, dodaje się do płynu odmierzoną ilość mianowanego roztworu BaCl_2 , wtedy z gotowego i z wytworzonego SO_4H_2 powstanie SO_4Ba , nadmiar BaCl_2 strąca się CO_3Am_2 . Utworzony osad $\text{SO}_4\text{Ba} + \text{CO}_3\text{Ba}$ zbiera się na filtrze, dobrze przemywa wodą, dopóki nie przestanie ona brunatnieć papierka kurkumowego. Zebrany osad $\text{BaSO}_4 + \text{CO}_3\text{Ba}$ oblewa się nadmiarem norm. HCl , a nadmiar HCl znosi

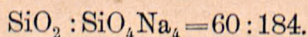
norm. NH_4OH , przez co z rzeczywistej ilości HCl oznaczy się ilość BaCO_3 , a następnie ilość SO_4H_2 , powstałego z SO_3H_2 i gotowego Na_2SO_4 .

Następnie plyn II zadaje się HCl i ogrzewa do wrzenia dla wydzielenia całkowitej ilości SO_2 z $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ i SO_3Na_2 i oznacza się SO_4H_2 mianowaniem. Odjąwszy tę ilość SO_4H_2 od ilości SO_4H_2 , znalezionej w I płynie, otrzymamy ilość SO_4H_2 , powstałą tylko z SO_3Na_2 . Odejmując od zanotowanej przy I płynie ilości *cc* jodu, tę ilość *cc*, która powinna odpowiadać znalezionej z różnicy ilości SO_2 , otrzymamy ilość *cc* jodu, która będzie odpowiadać ilości $\text{S}_2\text{O}_3\text{H}_2$, pochodzącej z $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$.

11. Oznaczenie $\text{Al}_2\text{O}_6\text{Na}_6$. Rozpuszcza się 20—40gr sody w HCl , roztwór ogrzewa i zubożętnia amoniakiem NH_4OH , wtedy powstaje osad $\text{Al}_2(\text{OH})_6$; osad ten zbiera się na filtrze, przemywa dokładnie, suszy, przepala i waży;



12. Oznaczenie SiO_4Na_4 . Roztwór 20—40gr sody w HCl podparowywa się do suchości, słabo przepala, rozpuszcza w wodzie i zadaje HCl , wydzieloną $\text{Si}(\text{OH})_4$ zbiera się na filtrze, suszy, przepala i waży:



13. Oznaczenie ciał nierozpuszczalnych. Rozpuszcza się 10—20gr sody w wrzącej wodzie, filtruje przez wysuszony przy 110° i zważony filtr, przemywa go dokładnie gorącą wodą, suszy przy 110° i waży. Przyrost wagi daje ilość ciał nierozpuszczalnych w wodzie np.: ziemia, glina, piasek, cegła itd.

§. 16. Stop sodowy i odpadki sodowe. Przy wyrobie sody sposobem Leblanca powstaje produkt pośredni t. zw. *stop sodowy*, służący do otrzymania z niego sody. Składa się on z ciał rozpuszczalnych w wodzie, przechodzących do roztworu przy ługowaniu, a następnie do samej sody i z ciał nierozpuszczalnych w wodzie t. zw. *odpadków sodowych*, zawierających: CaS , CO_3Ca , CaO , MgO , FeS , SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O , C , piasek itd.

Stop sodowy bada się w następujący sposób: rozciera się dokładnie 53,04gr stopu, daje do kolby 1000°C , oblewa wodą, ogrzewa do $45-50^\circ$ i dobrze kluci i robotę tę powtarza kilkakrotnie; studzi plyn, dopełnia wodą do znaku i dodaje jeszcze

15^{cc} wody = objętości nierozpuszczonego osadu, kluci i daje odstąć. Do roztworu przechodzą: CO_3Na_2 , NaOH , Na_2S , SO_3Na_2 , SO_4Na_2 , NaCl , SiO_4Na_4 , $\text{Al}_2\text{O}_6\text{Na}_6$, które możemy pooznaczać sposobami, podanymi przy sodzie, albo też użyć tu następujący bieg analizy:

1. Oznaczenie alkaliczności: 50^{cc} płynu klarownego = 2,652 gr stopu mianuje się kwasem normalnym według §. 15. 2.

2. Oznaczenie NaOH: 100^{cc} płynu klarownego daje się do kolbki na 500^{cc}, dodaje BaCl_2 , dopełnia wodą do znaku, kluci, daje odstąć; z tego odlewa się 250^{cc} = 2,652 gr stopu i mianuje norm. HCl według §. 15. 3.

3. Oznaczenie Na_2S razem z Na_2SO_3 : do 50^{cc} płynu dodaje się około 200^{cc} wody i przy ciągłym mieszaniu dodaje z biurety tyle rozcieńczonego $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, aż płyn przestanie brunatnieć papierek kurkumowy. Po oznaczeniu tej ilości *cc* $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ znowu bierze się 50^{cc} płynu, dodaje około 200^{cc} wody i przy pomocy lejka, sięgającego do dna kolbki, wpuszcza się w ten płyn ilość *cc* $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ poprzednio oznaczoną. Powstaje tu CO_3NaH i $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Na}$; dodaje się krochmalu i mianuje jodem do niebieskiej barwy. Ilość *cc* zużytego tu jodu da nam ilość *m* obu ciał Na_2S i Na_2SO_3 .

4. Oznaczenie Na_2S i Na_2SO_3 oddzielnie: 100^{cc} płynu daje się do kolbki na 500^{cc}, dodaje tyle ZnSO_4 , strąconego KOH i rozpuszczonego w KOH , aż nie będzie więcej powstawał ZnS z Na_2S , dopełnia się wodą do znaku, kluci, daje odstąć i odbiera 250^{cc} = 2,652 gr stopu, zakwasza $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, dodaje krochmalu i mianuje jodem do barwy niebieskiej. Ilość *cc* jodu da nam tu ilość *n* samego Na_2SO_3 , a z różnicy ilości *cc* jodu *m* — *n* otrzymamy ilość *cc* jodu, odpowiadającą samemu tylko Na_2S .

5. Oznaczenie samego Na_2S wykonać można sposobem *Lestelle'a*: płyn zadaje się NH_4OH , ogrzewa do wrzenia i dodaje kroplami tyle mianowanego, amoniakalnego roztworu AgNO_3 (4,3537 gr czystego NO_3Ag w 1000^{cc}; wtedy 1^{cc} AgNO_3 = 0,001 gr Na_2S), aż się strąci cała ilość siarki, aż wyjęta przefiltrowana próbka płynu nie przestanie dawać czarnego osadu.

6. Oznaczenie CO_2 i S. W stopie sodowym i w odpadkach sodowych występują węglany CO_3Na_2 , CO_3Ca , CO_3Mg , dalej siarczki Na_2S , CaS , FeS . Jeżeli stop, lub odpadki oblać HCl lub SO_4H_2 , wtedy z węglanów wydziela się CO_2 , a z siarczków SH_2 .

Plość tych dwóch ciał oznaczyć można sposobem *R. Freseniusa*: do kolbki **a** fig. 19. obejmującej około 200^{cc} dajemy 0,7—0,8 *gr* stopu lub odpadków, łączymy ją z lejkiem **ts**, z rurką **u**, oziębiaczem **b**, rurką z kulką; rurka **e** ma na dnie nieco CaCl_2 , w górze pusta; rurki **f**, **g**, **h**, są wypełnione CaCl_2 , suszonym przy 200⁰; rurki **i**, **k** są wypełnione pumeksem, napojonym CuSO_4 i mają CaCl_2 ; rurki **l** i **m** są napełnione $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} + \text{CaCl}_2$. Rurki **i**, **k**, **l**, **m** są dokładnie zważone; rurka **n** ma w kuli $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO}$, a w rurce CaCl_2 i przedstawia rurkę ochronną; kolba **o** do połowy jest wypełniona wodą i służy do obserwowania biegu reakcyi, **p** jest kranikiem ssącym pompy wodnej, która może być zastąpiona przez jakikolwiek aspirator. Zamknąwszy

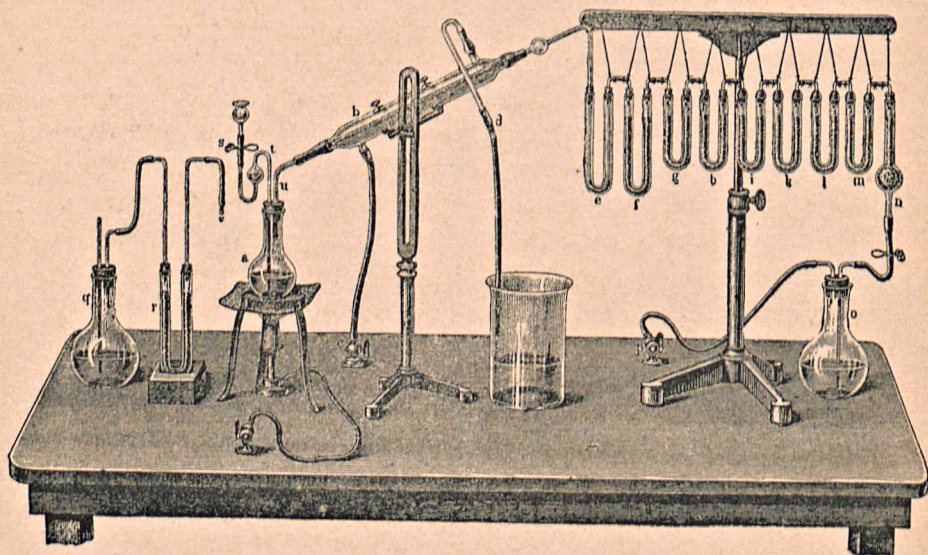


fig. 19.

s, otworzywszy **p**, próbujemy, czy aparat jest szczelnym; następnie przez lejek **s** dajemy do **a** wodę i małemi porcyami HCl c. wł. = 1,12; woda z kwasem powinna zająć $\frac{1}{3}$ kolby. Po ustaniu wydzielania się gazów, odejmuje się lejek **s**, łączy z rurką **v**, więc z aparatem **r** i **q**, otwiera **p**, i z wolna ogrzewa kolbę **a** aż do wrzenia, przyczem i oziębiacz **b** powinien być w ruchu. Wrzenie podtrzymuje się z 5 minut, przy końcu otwiera mocniej **p**, i przez aparat **q**, **r**, **a** przepuszcza silniejszy prąd po-

wietrza dla zabrania resztek CO_2 i H_2S . Dla przeprowadzenia powietrza wolnego od CO_2 w aparacie q jest stężony roztwór KOH , w rurce r suchy $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}$. Powietrze przepuszcza się przez 15 minut i dopiero odejmuje lampkę i znów przez 10 minut puszcza powietrze. Po ostudzeniu — rurki się waży; przyrost rurek, napełnionych pumeksem i CuSO_4 , daje wagę SH_2 , przyrost wagi rurek $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}$ daje wagę CO_2 .

VI. Tablica procentowości sody, CO_3Na_2

przy 15°C .

Ciężar właściwy	stopnie Beaumégo	stopnie Twaddela	procenty wagowe		1 m ³ zawiera kilogramów	
			CO_3Na_2	$\text{CO}_3\text{Na}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$	CO_3Na_2	$\text{CO}_3\text{Na}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$
1,007	1	1,4	0,67	1,807	6,8	18,2
1,014	2	2,8	1,33	3,587	13,5	36,4
1,022	3	4,4	2,09	5,637	21,4	57,6
1,029	4	5,8	2,76	7,444	28,4	76,6
1,036	5	7,2	3,43	9,251	35,5	95,8
1,045	6	9,0	4,29	11,570	44,8	120,9
1,052	7	10,4	4,94	13,323	52,0	140,2
1,060	8	12,0	5,71	15,400	60,5	163,2
1,067	9	13,4	6,37	17,180	68,0	183,3
1,075	10	15,0	7,12	19,203	76,5	206,4
1,083	11	16,6	7,88	21,252	85,3	230,2
1,091	12	18,2	8,62	23,248	94,0	253,6
1,100	13	20,0	9,43	25,432	103,7	279,8
1,108	14	21,6	10,19	27,482	112,9	304,5
1,116	15	23,2	10,95	29,532	122,2	329,6
1,125	16	25,0	11,81	31,851	132,9	358,3
1,134	17	26,8	12,61	34,009	143,0	385,7
1,142	18	28,4	13,16	35,493	150,3	405,3
1,152	19	30,4	14,24	38,405	164,1	442,4

N. B. Przy 15°C nie otrzymuje się mocniejszych roztworów sody, dopiero przy 20° , 30° można takowe otrzymać, jak to wskazuje tablica na str. 32.

VII. Tablica procentowości stężonych rozтворów sody

przy 20° i 30°C.

Ciężar Wła- ściwy przy 20° B	stopnie Beaumée	procenty wagowe		1 litr zawiera gramów		Ciężar Wła- ściwy przy 30° C	stopnie Fwaddela	procenty wagowe		1 litr zawiera gramów	
		CO ₃ Na ₂	CO ₂ Na ₂ + 10H ₂ O	CO ₃ Na ₂	CO ₂ Na ₂ + 10H ₂ O			CO ₃ Na ₂	CO ₂ Na ₂ + 10H ₂ O		
										CO ₃ Na ₂	CO ₂ Na ₂ + 10H ₂ O
1,308	34	27,97	75,48	365,9	987,4	1,310	62	28,13	75,91	368,5	994,5
1,297	33	27,06	73,02	351,0	947,1	1,300	60	27,30	73,67	354,9	957,4
1,285	32	26,04	70,28	334,6	902,8	1,290	58	26,46	71,40	341,3	921,0
1,274	31	25,11	67,76	319,9	863,2	1,280	56	25,62	69,11	327,9	884,7
1,263	30	24,18	65,24	305,4	824,1	1,270	54	24,78	66,86	314,7	849,2
1,252	29	23,25	62,73	291,1	785,4	1,260	52	23,93	64,59	301,5	813,2
1,241	28	22,29	60,15	276,6	746,3	1,250	50	23,08	62,15	288,5	778,5
1,231	27	20,42	57,80	263,7	711,5	1,240	48	22,21	59,94	275,4	743,0
1,220	26	20,47	55,29	249,7	673,8	1,230	46	21,33	57,55	262,3	707,8
1,210	25	19,61	52,91	237,3	640,8	1,220	44	20,47	55,29	249,7	673,8
1,200	24	18,76	50,62	225,1	607,4	1,210	42	19,61	52,91	237,3	640,3
1,190	23	17,90	48,31	214,0	577,5	1,200	40	18,76	50,62	225,1	607,4
1,180	22	17,04	45,97	201,1	542,6	1,190	38	17,90	48,31	214,0	577,5
1,171	21	16,27	43,89	190,5	514,0	1,180	36	17,04	45,97	201,1	542,6
1,162	20	15,49	41,79	180,0	485,7	1,170	34	16,18	43,88	189,3	510,9
1,152	19	14,64	39,51	168,7	455,2	1,160	32	15,32	41,84	177,7	479,5
1,142	18	13,79	37,21	157,5	425,0	1,150	30	14,47	39,04	164,4	449,0
—	—	—	—	—	—	1,140	28	13,62	36,75	155,3	419,0

§. 17. Potaż jest produktem, otrzymywanym z popiołu roślinnego, z melasy i t. zw. potu owczego. Potażu, otrzymywanego chemicznie sposobem Leblanca, lub z soli stasfurtskich jest mało stosunkowo w handlu. Ponieważ skład popiołu roślinnego jest zmienny i bardzo rozmaity, przeto różne gatunki potażu nie mogą być co do swego składu i własności jednakowe. Handlowy potaż jest biały, niebieskawy od MnO_4K_2 , szary głównie od małych ilości C, czerwony od Fe_2O_3 lub Cu_2O . W handlu jest kilka gatunków potażu, posiadających 50—95% CO_3K_2 i sprzedawanych w skutek tego po rozmaitej cenie. Główne zanieczyszczenia potażu stanowią: KCl , SO_4K_2 , CO_3Na_2 , rzadziej SK_2 , krzemiany i fosforany potasowe.

Skład handlowych gatunków potażu jest np. następujący:

Gatunek	$CO_3K_2 + KOH$ obliczone na CO_3K_2	CO_3Na_2	SO_4K_2	KCl
amerykański I . . .	106,4	1,4	4,0	2,0
amerykański II . . .	77,2	8,2	16,1	5,6
amerykański perłowy .	71,3	2,3	14,3	3,6
rosyjski	69,6	3,0	14,1	2,0
galicyjski	46,9	3,6	29,9	11,1
z potu owczego	72,5	4,1	5,9	6,3
francuski z melasy I .	90,3	2,5	2,8	3,4
francuski z melasy II .	80,1	12,6	2,5	3,4

Czysty chemicznie potaż otrzymuje się z dwuwęglanu CO_3KH . Czysty potaż jest hygroskopijny, rozplywa się na powietrzu, łatwo rozpuszcza się w wodzie: 100 cz. wody rozpuszcza przy

0°	20°	40°	60°	80°
89,4	112	117	127	140 cz. CO_3K_2 .

Nasycony roztwór 100:205 wrze przy 135°. Przy staniu stężonych roztworów potażu wydzielają się z nich szkliste kryształy $2CO_3K_2 \cdot 3H_2O$, które przy 100° pozostawiają proszek składu $CO_3K_2 \cdot H_2O$, a przy 130° oddają całkowicie wodę.

Oznaczanie wartości potażu z małymi tylko odmianami uskutecznia się tak samo, jak przy sodzie.

1. Oznaczenie wody uskutecznia się suszeniem odważonej próbki przy 150—160° do stałej wagi; a przy potażu czyszczonym oznacza się wodę przez słabe wypalenie w tyglu platynowym do stałej wagi.

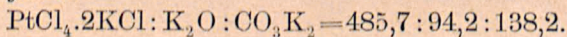
2. Oznaczenie ciał nierozpuszczalnych: 10 gr potażu rozpuszcza się w gorącej wodzie i przez suchy filtr zważony przesącza do kolbki na 500^{cc}. Po wymyciu dokładnem osadu, wysuszeniu i zważeniu, otrzyma się wagę ciał nierozpuszczalnych: SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, CaCO₃, gliny itd.

3. Oznaczenie alkaliczności: 50^{cc} poprzedniego filtratu = 1 gr potażu mianuje się wobec lakmusa norm. HCl i rezultat przelicza się na CO₃K₂. Zużyto np. 12,5^{cc} norm. HCl, wtedy 1^{cc}n.HCl=0,069 gr CO₃K₂, a 12,5 × 0,069 = 0,8625 gr CO₃K₂ = 86.25% CO₃K₂.

4. Oznaczenie KCl: 50^{cc} filtratu = 1 gr potażu zakwasza się NO₃H, dodaje AgNO₃ i oznacza AgCl według §. 15. 6. przytem:
AgCl : Cl : ClK = 143,5 : 35,5 : 74,5

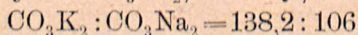
5. Oznaczenie SO₄K₂: 100^{cc} filtratu = 2 gr potażu zadaje się HCl i oznacza BaSO₄ według §. 15. 7. przytem:
BaSO₄ : SO₄K₂ = 233 : 174

6. Oznaczenie K₂O: 50^{cc} filtratu = 1 gr potażu w kolbecie na 100^{cc} zakwasza się HCl, w płynie tym *nadmiarem* BaCl₂ strąca SO₄H₂; po ostudzeniu płynu, dopełnia się wodą do 100^{cc} i filtruje; w 20^{cc} filtratu = 0,2 gr potażu oznacza się K₂O za pomocą PtCl₄; przytem:



Dla oddalenia SO₄H₂ lepiej jest zadać 50^{cc} filtratu = 1 gr potażu świeżo strąconym BaCO₃ i mieszaninę nasycić CO₂, wykluczoną dobrze masę przefiltrować do kolbki na 100^{cc}, dopełnić do znaku i w tym płynie oznaczyć K₂O za pomocą PtCl₄.

Jeżeli znalezione poprzednio ilości KCl i SO₄K₂ poprzeliczać na CO₃K₂ i odjąć od znalezionej tu ilości CO₃K₂, otrzymamy *rzeczywistą* zawartość CO₃K₂ w potażu w tym razie, gdy on, prócz trzech wymienionych, nie zawierał innych soli potasowych np. krzemianów, fosforanów i t. d. Jeżeli tę rzeczywistą ilość CO₃K₂ odejmiemy od ilości CO₃K₂ znalezionej, w §. 17. 3. i resztę przeliczymy na CO₃Na₂, wiedząc, że:



otrzymamy zawartość CO₃Na₂ w badanym potażu.

7. Oznaczenie K_2S : filtratu $50^{\circ}C = 1\text{ gr}$ potażu zakwasza się $C_2H_4O_2$ i według §. 15. 9. mianuje wobec krochmalu jodem. Zachodzą tu stosunki:

$$J_2 : SH_2 : SK_2 = 254 : 34 : 110,2.$$

Uwaga: znalezioną całkowitą ilość K_2O przelicza się najpierw na SO_4K_2 , następnie na KCl , dalej dopiero na CO_3K_2 i SiO_4K_4 , w końcu na KOH ; znalezioną zaś ilość Na_2O z CO_3Na_2 przelicza się najpierw na $NaOH$, następnie na SiO_4Na_4 , a wreszcie na CO_3Na_2 .

§. 18. Węglan sodowo-potasowy. W handlu istnieje mieszanina $CO_3K_2 + CO_3Na_2$, albo w skróceniu CO_3KNa , przeznaczona głównie do celów analitycznych, otrzymywana wprost przez zmieszanie i stopienie odpowiednich węglanów, lub przez wypalanie podwójnych soli organicznych np. soli *Seignette'a* $C_4H_4O_6NaK + 4H_2O$. Stosunek tych dwóch węglanów oznaczyć można następującymi sposobami:

Sposób I. Rozpuszcza się 2–3 gr badanej soli w $200^{\circ}C$ wody i roztwór dzieli na 2 części po $100^{\circ}C$. Jednych $100^{\circ}C$ roztworu = 1–1,5 gr soli zobojętnia się HCl , przez co utrzymuje się $KCl + NaCl$; ten roztwór chlorków paruje do suchości, słabo przepala i waży. Niech suma $KCl + NaCl = S$; zważone chlorki rozpuszcza się w wodzie, zakwasza NO_3H , wolnym od Cl , i w roztworze tym oznacza ilość Cl według §. 15. 6.; niech znaleziona ilość chloru = Cl . Oznaczywszy nieznaną ilość $KCl = x$, niewiadomą ilość $NaCl = y$, wiedząc, że $KCl = 74,5$ t. j. że 1 cz. KCl zawiera $\frac{35,5}{74,5} = 0,4755$ cz. chloru i że $NaCl = 58,5$ — a 1 cz. $NaCl$ zawiera $\frac{35,5}{58,5} = 0,6066$ cz. chloru, mieć będziemy równania:

$$x + y = S$$

$$0,4755x + 0,6066y = Cl$$

z których, po rozwiązaniu, otrzymamy:

$$x = \frac{0,6066S - Cl}{0,1310} = KCl$$

$$y = S - x = NaCl.$$

Znalezione ilości KCl i $NaCl$ potrzeba przeliczyć na CO_3K_2 i Na_2CO_3 , a otrzymamy pożądaný rezultat.

Sposób II. Pozostałych 100^{cc} płynu = 1—1,5 gr soli można, dla sprawdzenia poprzedniego rezultatu, zadać SO₄H₂, wtedy utworzą się SO₄K₂ + SO₄Na₂. Roztwór siarkanów trzeba podparować w misce platynowej do suchości, przepalić pozostałość dla wydzielenia resztek nadmiernego SO₄H₂ i zważyć. Niech suma SO₄K₂ + SO₄Na₂ = *a*; następnie zważone siarkany rozpuszcza się w wodzie, zakwasza HCl i za pomocą BaCl₂ według §. 15. 7. oznacza w nich ilość SO₃. Wtedy mamy *a* - *S* = K₂O + Na₂O = *b*. Oznaczywszy dalej ilość niewiadomą K₂O = *x*, a ilość Na₂O = *y*, mieć będziemy analogicznie z poprzednim równania:

$$x + y = b$$

$$\frac{174,2}{94,2} x + \frac{142}{62} y = a$$

z których znajdziemy ilość K₂O i Na₂O, i które już tylko przeliczyć wypadnie na CO₃K₂ i CO₃Na₂.

Obliczenie otrzymanych rezultatów można też tu i inaczej wykonać: niech *S* oznacza sumę K₂SO₄ + Na₂SO₄, niech *s* oznacza ilość znalezionej SO₃, oznaczywszy dalej ilość Na₂SO₄ = *x* ilość SO₄K₂ = *y*, wtedy mieć będziemy:

$$x = \frac{s - 0,45919.S}{0,10419} = \text{Na}_2\text{SO}_4$$

$$y = S - x = \text{K}_2\text{SO}_4,$$

które trzeba przeliczyć na CO₃Na₂ i CO₃K₂.

Sposób III. Można też, jeżeli badana mieszanina jest suchą i czystą, stosunek CO₃K₂ i CO₃Na₂ znaleźć przez proste zważenie i oznaczenie ilości CO₂ w danej mieszaninie. Obrachowanie jest analogiczne do obrachowań poprzednich. CO₂ oznaczyć można według §. 16. 6. lub sposobami, podanymi przy wapniakach, marglach itd. §. 20. 6.

§. 19. Popiół używa się jako materyał do przygotowywania ługów, jako nawóz, wreszcie badanie popiołów roślin, nasion z wielu względów jest ciekawem i ważnem. Dla otrzymania popiołu z *a* gr nasion, owoców itd., potrzeba je przedewszystkiem wysuszyć do stałej wagi przy 110°, przyczem strata wagi okaże *ilość wody* w badanych ciałach; następnie wysuszone tak ciała trzeba spopielać przy słabej czerwoności powolnie w misce platynowej, nad którą, dla zwiększenia ciągu powietrza, ustawia się prost-

padle cylinder od lampy. Kiedy waga miseczki będzie stałą, spopielanie uważa się za skończone. Po odjęciu od ogólnej wagi — wagi miseczki, otrzymamy *ilość popiołu b w a gr* wziętego ciała. Popiół ten zbiera się do naczyń szczelnie zamykanych i poddaje dalszej analizie.

Ciała nierozpuszczalne: do 10 gr popiołu daje się do cylindra na 300^{cc}, oblewa 20^{cc} wody, wprowadza CO₂ i całą zawartość dobrze kluci; znów wprowadza CO₂ i kluci; powtarza się to dotąd, dopóki płyn nie nasyci się dobrze CO₂. Zawartość cylindra wylewa się na miseczkę, odparowuje na wodzie i stałą masę suchą ogrzewa do 160°. Jeżeli na ściankach cylindra osiadają kryształki CaCO₃, które się nie dają do miseczki sprowadzić, wtedy do cylindra daje się wody, wprowadza CO₂ i kluci — aż CO₃Ca rozpuści się t. j. przejdzie w CaCO₃.CO₂.H₂O i płyn dolewa się do miseczki, razem z poprzednim paruje i ogrzewa do 160°.

Resztę wyciąga się wodą gorącą, filtruje przez zważony i wysuszony przy 110° filtr. Wyciąganie wodą powtarza się kilkakrotnie, aby wszystkie rozpuszczalne sole przeprowadzić do roztworu; reszta na filtrze wysuszona i zważona daje ilość ciał *nierozpuszczalnych*. Ciała te składają się z: SiO₂, CaCO₃, (PO₄)₂Ca₃, Al₂O₃, Fe₂O₃, Mn₂O₃ itd.

I. Ciała rozpuszczalne: filtrat podparowuje się mocno na kąpieli wodnej, przez co wydzieli się nieco gipsu CaSO₄, który zbiera się na suchym zważonym filtrze, przemywa zimną wodą kilka razy, suszy i waży — otrzyma się *część gipsu*. Filtrat od tej części gipsu zbiera się do zważonej kolbki, mającej około 100^{cc}. Filtrat ten zawiera: CO₃K₂, CO₃Na₂, SO₄K₂, SO₄Na₂, KCl, NaCl, fosforany, krzemiany, glinkany itd. Filtrat ten dzieli się na 5 ważonych części i w tych oznacza rozmaite ciała.

1. Oznaczenie Cl: do jednej części ważonej filtratu dodaje się czystego NO₃H, ogrzewa do wrzenia, zadaje NO₃Ag i według §. 15. 6. oznacza Cl.

2. Oznaczenie SO₄H₂: do drugiej odważonej części filtratu dodaje się HCl i strąca SO₄H₂ według §. 15. 7.

3. Oznaczenie alkaliów: do trzeciej odważonej części filtratu, ogrzanej do wrzenia, dodaje się nadmiar wody barytowej Ba(OH)₂. Strącony osad oddziela się na filtrze od płynu, dobrze

wymywa wrzącą wodą, filtrat odparowywa się na misce platynowej, stałą resztę rozpuszcza w niewielkiej ilości wody, przepuszcza przez filtr; filtrat zadaje NH_4OH i CO_3Am_2 , przez co strąca się resztki CO_3Ba , znów się filtruje i dobrze osad wymywa. Filtrat paruje się do suchości i słabo przepala w celu oddzielenia soli amonowych. Gdyby roztwór wodny masy przepalanej dał osad z NH_4OH i CO_3Am_2 , potrzeba całe strącanie powtórzyć. Roztwór nie dający już osadu, po wydzieleniu soli amonowych, zadaje się, dla oddzielenia śladów MgO , świeżo strąconym $\text{Hg}(\text{OH})_2$ i trzyma, przy częstym mieszaniu, ze 2 godziny w ciepłym miejscu. Po odstaniu przepuszcza się roztwór przez filtr, na filtrze osad przemywa wodą i filtrat podparowywa na misce platynowej do suchości, dla oddzielenia części powstałego HgCl_2 , suchą resztę słabo przepala. Przepaloną resztę rozpuszcza się w wodzie, dodaje kilka kropli HCl , podparowywa do suchości, słabo przepala i waży. Powstałe KCl i NaCl oznacza się według §. 18. sposób I. Do otrzymanych tu chlorków dołącza się cała ilość LiCl i niewielkie ilości MgCl_2 — poprawkę ztąd wynikającą można pominąć, jako mniej ważną.

4. Oznaczenie $\text{CaO} + \text{MgO}$: do czwartej, zważonej części filtratu dodaje się HCl dla rozłożenia węglanów i płyn gotuje. Roztwór zobojętnia się NH_4OH , a powstały osad rozpuszcza się w $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$. Z tego płynu strąca się CaO za pomocą $\text{C}_2\text{O}_4\text{Am}_2$, osad $\text{C}_2\text{O}_4\text{Ca}$ zbiera na filtrze, przemywa wodą, suszy, przepala, otrzymuje się wtedy wagę CaO .

Filtrat od $\text{C}_2\text{O}_4\text{Ca}$ zadaje się NH_4OH do reakcyi alkalicznej, wtedy powstaje osad PO_4MgNH_4 ; osad ten zbiera się na filtrze, przemywa, suszy i przepala. Z wagi $\text{P}_2\text{O}_7\text{Mg}_2$ można znaleźć część MgO i część P_2O_5 , zawartych w popiele. W płynie, oddzielnym od PO_4MgNH_4 , oznacza się *resztę* P_2O_5 za pomocą mieszaniny magnowej. Jeżeli przy biegu analizy okaże się nieobecność P_2O_5 , wtedy CaO i MgO oddzielają się i oznaczają według §. 20. 4 i 5.

5. Oznaczenie CO_2 : w piątej, zważonej części filtratu oznacza się CO_2 przez strącenie za pomocą BaCl_2 , zebranie CO_3Ba_2 i zmianowanie CO_3Ba normalnym HCl .

II. Ciała nierozpuszczalne w wodzie, odważone, daje się do moździerza agatowego i w nim miesza z 2gr NO_3H dymią-

cego, zawierającego NO_2H , mieszaninę rozpuszcza się na kąpieli wodnej do zupełnego rozpuszczenia, poczem podparowyywa do suchości, resztę rozpuszcza w wodzie z słabym NO_3H dla wydzielenia SiO_2 . Osad zbiera się na filtrze, przemywa, suszy, wypala i waży — oznaczy się przez to ilość SiO_2 .

Filtrat od SiO_2 dopełnia się do oznaczonej objętości, dzieli na dwie wiadome części: w jednej części filtratu oznacza się P_2O_5 molibdenianem amonowym patrz „Nawozy“; drugą część podparowyywa się dla oddalenia NO_3H , strąca P_2O_5 octanem ołowiu, nadmiar ołowiu strąca SH_2 , filtruje; filtrat w celu oddalenia SH_2 , ogrzewa się do wrzenia, poczem dodaje się kilka kropli NO_3H w celu przeprowadzenia soli FeO w sole Fe_2O_3 , zadaje amoniakiem w celu strącenia $\text{Fe}_2(\text{OH})_6 + \text{Al}_2(\text{OH})_6$. Dobrze jest zebrany tu, a niezupełnie jeszcze odmyty osad $\text{Fe}_2(\text{OH})_6 + \text{Al}_2(\text{OH})_6$ rozpuścić w HCl i na nowo strącić amoniakiem. Jeżeli strącanie P_2O_5 octanem ołowiu uskuteczniawo w roztworze, *za kwaśnym*, osad $\text{Fe}_2(\text{OH})_6 + \text{Al}_2(\text{OH})_6$ może zawierać jeszcze P_2O_5 .

Filtrat od $\text{Fe}_2(\text{OH})_6 + \text{Al}_2(\text{OH})_6$ strąca się SAM_2 , wtedy otrzyawo się MnS ; zebrany osad MnS , przemywa się wodą, która zawiera w sobie nieco $\text{Am}^2\text{S} + \text{NH}_4\text{Cl}$. Wyszuszony MnS , ponieważ zawiera w sobie zawsze wolną siarkę, spala się w strumieniu wodoru i w strumieniu wodoru studzi, inaczej część jego ulega utlenieniu na MnSO_4 . Ostudzony MnS waży się i przelicza na Mn_2O_3 według: $\text{MnS}:\text{Mn}_2\text{O}_3 = 87:158$.

Filtrat od MnS zadaje się HCl w celu rozłożenia SAM_2 , w płynie oznacza CaO i MgO według §. 20. 4. 5.

Nową, odważoną ilość ciał nierozpuszczalnych w wodzie zadaje się według §. 20. 6. kwasem HCl i ze strawy oznacza ilość CO_2 . Po oznaczeniu CO_2 , zawartość kolbki wylewa się na miskę platynową, paruje do suchości, oblewa wodą i HCl . Wydzieloną SiO_2 zbiera się na filtrze, przemywa i oznacza według §. 15. 12. Filtrat od SiO_2 zadaje się BaCl_2 , przez to strąci się SO_4Ba , który się oznacza według §. 15. 7.

N. B. W popiele mogą być małe ilości: K_2S , CNK , CNSK , $\text{Fe}_2\text{Cy}_{12}\text{K}_8$, które niekiedy trzeba oznaczać. Dla oznaczenia $\text{Fe}_2\text{Cy}_{12}\text{K}_8$ — 50^{cc} roztworu wodnego zadaje się na gorąco HCl , filtruje, filtrat zadaje Fe_2Cl_6 ; utworzony błękit pruski na filtrze wymywa się wodą i wypala — z wagi Fe_2O_3 oblicza się ilość $\text{Fe}_2\text{Cy}_{12}\text{K}_8$.

VIII. Tablica procentowości CO_3K_2 przy 15°C .

CieŜar właściwy	stopnie Beaumego	% CO_3K_2	CieŜar właściwy	stopnie Beaumego	% CO_3K_2	CieŜar właściwy	stopnie Beaumego	% CO_3K_2	CieŜar właściwy	stopnie Beaumego	% CO_3K_2
1,007	1	0,7	1,108	14	11,6	1,231	27	23,5	1,383	40	37,0
1,014	2	1,5	1,116	15	12,4	1,241	28	24,5	1,397	41	38,2
1,022	3	2,3	1,125	16	13,3	1,252	29	25,5	1,410	42	39,3
1,029	4	3,1	1,134	17	14,2	1,263	30	26,6	1,424	43	40,5
1,037	5	4,0	1,142	18	15,0	1,274	31	27,5	1,438	44	41,7
1,045	6	4,9	1,152	19	16,0	1,285	32	28,5	1,453	45	42,8
1,052	7	5,7	1,162	20	17,0	1,297	33	29,6	1,468	46	44,0
1,060	8	6,5	1,172	21	18,0	1,308	34	30,7	1,483	47	45,2
1,067	9	7,3	1,180	22	18,8	1,320	35	31,6	1,498	48	46,5
1,075	10	8,1	1,190	23	19,7	1,332	36	32,7	1,514	49	47,7
1,083	11	9,0	1,200	24	20,7	1,345	37	33,8	1,530	50	48,9
1,091	12	9,8	1,210	25	21,6	1,357	38	34,8	1,546	51	50,1
1,100	13	10,7	1,220	26	22,5	1,370	39	35,9	1,563	52	51,3

Wapniak, magnezyt, dolomit, margiel.

§. 20. Są to ciała naturalne, mające w przemyśle, w rolnictwie zastosowanie i często podpadające badaniu.

1. **Oznaczenie wody:** 1 - 1,5 gr sproszkowanego i przesianego przez sitko gazowe ciała suszy się przy 110° do stałej wagi. Strata na wadze da ilość hygroskopijnej wody.

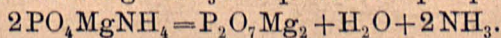
2. **Oznaczenie SiO_2 :** wysuszoną pod §. 20. 1. próbkę ogrzewa się z HCl w przykrytej miseczce platynowej dotąd, dopóki nie przestanie wydzielać się CO_2 ; poczem podparowywa się na kąpieli wodnej do suchości i wreszcie ogrzewa przez dłuższy czas do 120° . Masę suchą zadaje się HCl, rozcieńcza wodą i nierozpuszczony osad zbiera na filtrze, przemywa gorącą wodą, suszy, przepala i waży. Otrzyma się wagę SiO_2 + złoŜa.

3. **Oznaczenie Fe_2O_3 + Al_2O_3 :** filtrat z §. 20. 2. zadaje się NO_3H i ogrzewa dla przeprowadzenia FeO w Fe_2O_3 . Płyn po-

winien być czysto żółtym. Ciepły płyn przy ciągłym mieszaniu zadaje się NH_4OH w niewielkim nadmiarze. Powstaje osad $\text{Fe}_2(\text{OH})_6 + \text{Al}_2(\text{OH})_6$; osad ten zbiera się na filtrze, filtrat odstawia. Osad $\text{Fe}_2(\text{OH})_6 + \text{Al}_2(\text{OH})_6$ na filtrze rozpuszcza się w słabym HCl , dobrze przemywa filtr i filtrat zadaje NH_4OH dla powtórnego strącenia $\text{Fe}_2(\text{OH})_6 + \text{Al}_2(\text{OH})_6$; otrzymany teraz osad zbiera się na filtrze i dobrze wodą gorącą wymywa, filtrat dołącza się do filtratu pierwszego. Drugi raz otrzymany osad $\text{Fe}_2(\text{OH})_6 + \text{Al}_2(\text{OH})_6$ dopiero jest wolnym od CaO i MgO . Osad suszy się i przepala w tyglu platynowym, przez co otrzymuje się wspólnie wagę $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$. Jeżeli osadu jest więcej i jeżeli potrzeba oddzielnie oznaczyć Fe_2O_3 i Al_2O_3 wtedy postępuje się inaczej.

4. Oznaczenie CaO : w filtracie, otrzymanym od strącenia $\text{Fe}_2(\text{OH})_6 + \text{Al}_2(\text{OH})_6$ oznacza się CaO strąceniem $\text{C}_2\text{O}_4\text{Am}_2$, przez co powstaje $\text{C}_2\text{O}_4\text{Ca}$. Osad ten zbiera się na filtrze, filtrat odstawia. Osad $\text{C}_2\text{O}_4\text{Ca}$ na filtrze rozpuszcza się w HCl , filtr przemywa wodą i roztwór zadaje NH_4OH , NH_4Cl i $\text{C}_2\text{O}_4\text{Am}_2$; drugi raz strącony osad $\text{C}_2\text{O}_4\text{Ca}$ jest wolnym od $\text{C}_2\text{O}_4\text{Mg}$; osad ten, po 6–12 godzinach stania, zbiera się na filtrze, dobrze wodą z NH_4Cl wymywa, suszy, przepala na dmuchawce do stałej wagi. Otrzyma się wagę CaO .

5. Oznaczenie MgO : połączone filtraty po oddzieleniu $\text{C}_2\text{O}_4\text{Ca}$, jeżeli zajmują większą objętość, podgęszcza się. Po ostudzeniu płynu dodaje się do niego roztworu PO_4AmNaH lub $\text{PO}_4\text{Na}_2\text{H}$, przez co powstanie osad PO_4MgNH_4 . Jeżeli się użyje $\text{PO}_4\text{Na}_2\text{H}$, płyn powinien stać ze 12 godzin; jeżeli użyć $\text{PO}_4\text{NaNH}_4\text{H}$, można zaraz, po wyklarowaniu się płynu nad osadem, filtrować. Osad zbiera się na filtrze, przemywa mieszaniną z 1 cz. NH_4OH (c. wł. = 0,96) 3 cz. wody dotąd, dopóki krople filtratu, zadane NO_3H i NO_3Ag , nie przestaną dawać białego mętu od AgCl . Osad suszy się, oddziela od filtru i przenosi do tygla porcelanowego. Platynowego brać nie można, gdyż ten często przez zredukowany P_2O_5 może być zepsutym. Filtr spala się oddzielnie, a popiół przenosi do tygla, zawartość tygla przepala na lampce gazowej do stałej wagi. Jeżeli reszta po przepaleniu nie jest białą, zwilża się ją kilku kroplami mocnego NO_3H i powtórnie przepala:



Z wagi $P_2O_7Mg_2$ oblicza się ilość MgO , wiedząc, że
 $P_2O_7Mg_2 : 2MgO = 222 : 80$.

6. Oznaczenie CO_2 można wykonać przy pomocy całego szeregu aparatów, na podstawie zmierzenia objętości CO_2 , wydzielonego z węglanów mocniejszym kwasem np. ClH lub SO_4H_2 , lub na podstawie straty wagi węglanów, przez wydzielenie CO_2 wiadomą wagą dodanego HCl lub SO_4H_2 . Kilka takich sposobów tu podamy:

Sposób I. prof. R. Bawra: do naczynia **A** fig. 20. daje się odważoną ilość ciała mialkiego np. 1—2 gr, w naczyniu **A** jest kulka szklanna z bocznym otworem do pomieszczenia reagującego kwasu, kulka połączona jest z rurką kauczukową **C** i kranikiem **K**, z rurką mierniczą, umieszczoną w szerszej rurce **B**, do której przez lejek **D** wlewa się wodę, tak dla wyrównywania poziomów płynu w obu rurkach w czasie odczytywania, jakoteż dla wyrównywania temperatur. Po zestawieniu aparatu, po ustanowieniu w rurce mierniczej poziomu wody na 0^{cc} , przechyla się naczynie **A** tak, aby z kulki wylał się kwas. Wskutek reakcyi wywiązany CO_2 wypycha odpowiednią ilość powietrza, poziom w rurce mierniczej się obniża, część wypchanej

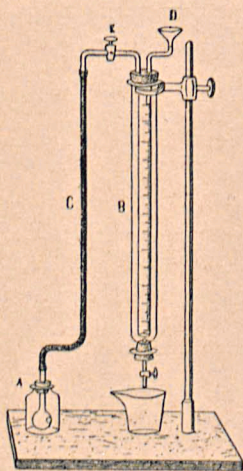


fig. 20.

wody spuszcza się do podstawionej zlewki. Kiedy CO_2 przestanie się wydzielać, można naczynie **A** ogrzać do 80° , wstawiając je do ciepłej wody; następnie zostawić do przyjęcia temperatury pokojowej, odczytać t° stan barometru B_t , sprowadzić poziomy wody w obu rurkach do równości i odczytać objętość CO_2 , według §. 3. str. 5. sprowadzić znalezioną objętość do 0° i 760 mm i przeliczyć na wagę CO_2 , lub danego węglanu, wiedząc, że przy normalnych warunkach $1^{cc} CO_2 = 0,001965\text{ gr } CO_2$.

Sposób III.: odważone ciało daje się do kolbki **A** fig. 21, oblewa niewielką ilością wody; w pipecie **C** znajduje się HCl lub NO_3H , u góry pipetka **C** jest zamkniętą przy pomocy rurki

kauczukowej i zatyczki szklanej i tak napełnioną, aby kwas nie stykał się z wodą w kolbce **A**, lecz aby dolna część pipetki była zajęta powietrzem. W kolbce **B** znajduje się stężony SO_4H_2 dla suszenia wydzielanego CO_2 . Po zestawieniu i zważeniu całego aparatu, opuszcza się pipetkę **C** tak, aby dolny jej koniec dotknął wody w naczyniu **A**, odejmuje zatyczkę i z wolna wpuszcza kwas. Po wydzieleniu CO_2 , można kolbę **A** ogrzać do 80° , przeciągnąć przez przyrząd powietrze, nakładając na **E** rurkę kauczukową i po przyjęciu temperatury pokojowej można zważyć powtórnie przyrząd. Strata na wadze da nam ilość CO_2 .

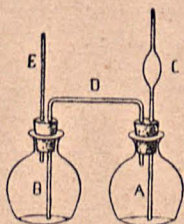


fig. 21.

Sposób III: do naczynia **A** fig. 22. daje się przez **Z** odważoną ilość miążkiego węglanu, przy zamkniętym kraniku **K** wprowadza się przez **z** do **B** odpowiednią ilość stężonego SO_4H_2 i przyrząd cały waży; po zważeniu otwiera się ostrożnie **K** i SO_4H_2 wpuszcza do **A** powoli i tak, aby w **B** zostało nieco SO_4H_2 , aby wydzielający się CO_2 przez **R** przemywał się w SO_4H_2 .

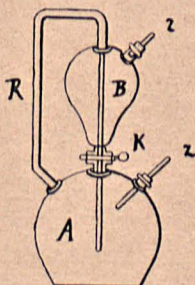
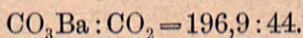


fig. 22.

Sposób IV.: odważoną ilość ciała daje się do kolbki, oblewa wodą i kolbkę zamyka korkiem, przez którego jeden otwór przechodzi oddzielnik, a przez drugi zgięta w dół rurka odprowadzająca, którą się zanurza w czysty amoniakalny roztwór BaCl_2 . Przez oddzielnik wprowadza się do kolbki nadmiar 10—20 gr zwykłego HCl lub SO_4H_2 i oddzielnik zamyka; wydzielany CO_2 daje w płynie osad CO_3Ba , pod koniec kolbkę się ogrzewa do wrzenia i otwiera oddzielnik. Płyn amoniakalny podgrzewa się do zawrzenia i bez dostępu powietrza, resp. CO_2 daje odstać. Wydzielony CO_3Ba zbiera się na suchym, zważonym filtrze, przemywa, suszy i waży:



G i p s.

§. 21. Gips, prócz celów budowlanych, używanym bywa jako nawóz, a dalej do różnych produkcji chemicznych; zawartość w nim CaSO_4 nie jest stałą, lecz zależną od obcych domieszek i dla tego powinien być analizowany.

1. Oznaczenie wody: 2 gr utartego mialko gipsu suszy się w tyglu platynowym przy 100^0 do stałej wagi, przez co oznaczy się wodę *hygroskopijną*; wysuszony gips przepala się następnie słabo na płomyku gazowym i znów się waży. Strata = 0,3840 gr wtedy

$$2 : 0,3840 = 100 : x, \text{ z kąd } x = 19,2\% \text{ H}_2\text{O}$$

jako wody *chemicznie związanej*.

2. Oznaczenie piasku i gliny: 5 gr gipsu gotuje się w zlewce ze słabym HCl, płyn przepuszcza przez filtr, resztę oblewa znowu HCl i gotuje; płyn zbiera się razem z pierwszym. Powtarza się to 3—4 razy. Resztę nierozpuszczoną przemywa się wodą gorącą na filtrze, dopóki filtrat nie przestanie być kwaśnym. Resztę tę suszy się, spala i waży. Waga da nam ilość piasku i gliny.

3. Oznaczenie $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$: filtrat od §. 21. 2. oziębia się, dopełnia do 500^{cc} z tego płynu bierze się $100^{\text{cc}} = 1 \text{ gr}$ gipsu, nasycy HCl i NH_4OH strąca się i oznacza według §. 20. 3. $\text{Fe}_2(\text{OH})_6 + \text{Al}_2(\text{OH})_6$.

4. Oznaczenie $\text{CaO} + \text{MgO}$: filtrat od §. 21. 3. ogrzewa się do wrzenia i zadaje $\text{C}_2\text{O}_4\text{Am}_2$. Utworzony $\text{C}_2\text{O}_4\text{Ca}$ oznacza się według §. 20. 4.; filtrat od $\text{C}_2\text{O}_4\text{Ca}$ podgęszcza się parowaniem, zadaje 3—5% NH_4OH , następnie $\text{PO}_4\text{NaNH}_4\text{H}$ — strącony PO_4MgNH_4 oznacza się według §. 20. 5.

5. Oznaczenie SO_3 : bierze się filtratu z §. 21. 3. $100^{\text{cc}} = 1 \text{ gr}$ gipsu zadaje roztworem BaCl_2 i strącony BaSO_4 oznacza się według §. 15. 7.

6. Oznaczenie CO_2 : 5 gr gipsu daje się do kolbki, oblewa HCl i wydzielony CO_2 chwyta w amoniakalny roztwór BaCl_2 , a utworzony BaCO_3 oznacza się według §. 20. 6. IV. i znalezione BaCO_3 przelicza na CaCO_3 , wiedząc, że

$$\text{CO}_3\text{Ba} : \text{CO}_3\text{Ca} = 196,9 : 100.$$

7. Oznaczenie $K_2O + Na_2O$: 10 *gr* gipsu gotuje się HCl, przyczem nie wymaga się rozpuszczenia całkowitej ilości gipsu, filtruje i przemywa osad. Filtrat się ogrzewa, zadaje $BaCl_2$ dla strącenia SO_4H_2 ; następnie nadmiar $BaCl_2$ i $CaCl_2$ strąca się NH_4OH , CO_3Am_2 i $C_2O_4Am_2$ — filtruje, przemywa; filtrat podparowyywa do suchości, przepala dla oddalenia soli amonowych; oblewa wodą, zagotowyywa, filtruje, przemywa, podparowyywa do suchości, słabo przepala i waży KCl + NaCl; w zważonych chlorkach oznacza się ilość chloru i według §. 18. I. oblicza rezultaty.

8. Oznaczenie SO_4Ca : w praktyce często oznacza się wprost ilość $CaSO_4$ w następujący sposób: 1 *gr* gipsu oblewa się wodnym roztworem 7—10 *gr* sody i przez godzinę gotuje. Roztwór się filtruje; resztę znów gotuje z sodą, filtruje i filtr dokładnie przemywa. Alkaliczny filtrat nasycy się HCl, paruje do suchości, rozpuszcza w wodzie, zakwasza HCl. Z roztworu tego strąca się SO_4H_2 za pomocą $BaCl_2$, myje, przepala i waży. Otrzymano = 1,3450 *gr* $BaSO_4$. Ponieważ 233 *gr* $BaSO_4$ odpowiadają 80 *gr* SO_3 , przeto mamy:

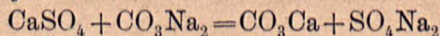
$$233 : 80 = 1,3450 : x, \text{ z kąd } x = 0,461335$$

a że dalej 80 cz. SO_3 odpowiada 136 cz. SO_4Ca , przeto mamy znów:

$$80 : 136 = 0,461335 : x' \text{ z kąd } x' = 0,7843$$

czyli, że badany gips zawiera = 78,43 % SO_4Ca .

Toż samo oznaczenie można jeszcze łatwiej wykonać: 3 *gr* miálkiego gipsu wytrawia się przez dłuższy czas 300^{cc} mianowanego roztworu sody, otrzymanego przez rozpuszczenie 53 *gr* czystej, palonej sody w 1000^{cc} (tego roztworu 1^{cc} = 0.053 *gr* CO_3Na_2) — filtruje, przemywa, i filtrat mianuje normalnym SO_4H_2 . Zmniejszenie się alkaliczności odpowiadać będzie ilości gipsu, gdyż zachodzi tu reakcya:



106 *gr* CO_3Na_2 odpowiada 136 *gr* SO_4Ca

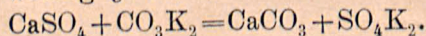
106 *gr* CO_3Na_2 odpowiada 172 *gr* $SO_4Ca. 2H_2O$.

Kotłowiec.

§. 22. Kamień kotłowy zawiera w swoim składzie raz przeważnie $CaSO_4$, drugi raz $CaCO_3, MgCO_3$, a oprócz tego inne składniki, które trzeba oznaczać, by wiedzieć w razie potrzeby,

jakie środki zastosować do czyszczenia wody użytej do zasilania kotłów.

1. Oznaczenie SO_3 : jeżeli kotłowiec zawiera przeważnie gips, to odważoną jego ilość około 1 gr dobrze zmieloną gotuje się 20 - 30 minut z odmierzoną ilością mianowanego CO_3K_2 , dopełnia do oznaczonej objętości wodą i w wiadomej części płynu oznacza SO_3 według §. 21. 8.



2. Oznaczenie CaO : pozostałość na filtrze z §. 22. 1. od gotowania gipsu z CO_3K_2 rozpuszcza się w HCl i oznacza CaO w płynie według §. 20. 4.

3. Oznaczenie CaCO_3 : jeżeli chodzi o specjalne oznaczenie wprost CaCO_3 , wtedy odważoną ilość, mialko utartego kotłowca wymywa się przez odlewanie ciepłą wodą destylowaną, zawierającą $\frac{1}{3}$ swej wagi KCl dotąd, dopóki płyn nie przestanie dawać mętu z BaCl_2 . Pozostałość będzie zawierać tylko CaCO_3 , piasek, glinę itd. lecz będzie wolną od CaSO_4 , który rozpuści się w KCl i przejdzie do filtratu. Pozostałość rozpuszcza się w HCl i oznacza CaO według §. 20. 4. a znalezioną ilość CaO przelicza się na CaCO_3 . Jeżeli kotłowiec zawiera wiele CaSO_4 , a mało CaCO_3 , wtedy lepiej jest oznaczyć CO_2 i przeliczyć na CaCO_3 według §. 20. 6. III.

4. Oznaczenie MgO : odważoną ilość kotłowca rozpuszcza się w HCl , filtruje, filtrat zadaje NH_4OH , $\text{C}_2\text{O}_4\text{Am}_2$ przez co strąca się Fe , Al , Ca i filtruje od osadu; w filtracie znajduje się MgO . Do filtratu dodaje się NH_4OH , $\text{PO}_4\text{NaNH}_4\text{H}$, przez co strąci się PO_4MgNH_4 z którym postępuje się według §. 20. 5.

5. Oznaczenie $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$: uskutecznia się według §. 20. 3. w roztworze kotłowca w kwasie solnym.

6. Oznaczenie $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$: wodny roztwór, otrzymany przez wygotowanie odważonej ilości kotłowca zadaje się CO_3Am_2 , filtruje, filtrat podparowuje i zadaje SO_4H_2 , paruje do suchości i przepala. Ilość $\text{SO}_4\text{K}_2 + \text{SO}_4\text{Na}_2$ oznacza się według §. 18. II.

7. Oznaczenie złoża: odważoną ilość kotłowca rozpuszcza się na gorąco w HCl i filtruje, osad przemywa wrzącą wodą, aby gips całkowicie odmyć, suszy, przepala i waży. Waga daje ilość złoża = piasku + gliny itd. Do oznaczenia tego złoża, można wziąć pozostałość z §. 22. 3.

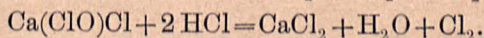
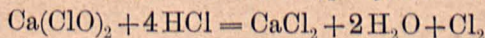
8. Oznaczenie SiO_2 : odważoną ilość kotłowca rozpuszcza się w HCl , paruje na misce do suchości, ogrzewa do 160° ,

oblewa wodą, zadaje HCl i z wydzieloną SiO₂ postępuje według §. 15. 12.

9. Oznaczenie Cl: odważoną ilość kotłowca wyciąga się wodą gorącą, przepuszcza przez filtr, zakwasza NO₃H i oznacza chlor według §. 15. 6.

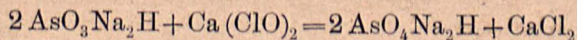
Wapno bielące, podchloryny.

§. 23. Podchloryny, czyli sole kwasu ClOH mają w przemyśle obszerne zastosowanie, używają się mianowicie na wielką skalę do bielenia różnych ciał, do prania. Z podchlorynów sól wapniowa, kwasu ClOH t. zw. wapno bielące, ma największe zastosowanie, otrzymuje się na wielką skalę. Sole kwasu ClOH są nietrwałe, ulegają łatwo rozkładowi i dlatego też w praktyce muszą być często analizowane. Oznaczenie wartości wapna bielącego sprowadza się do oznaczenia czynnego chloru t. j. tej ilości chloru, która pod działaniem kwasów, nawet słabych HCl, CO₂ zostaje z wapna bielącego wydzielaną. Wapno bielące mniej więcej odpowiada wzorowi: Ca(ClO)₂.CaCl₂.x Ca(OH)₂. Przy działaniu na nie kwasów tylko z Ca(ClO)₂ wydziela się chlor:



Tę to właśnie ilość czynnego chloru oznacza się następującymi sposobami:

I. 1. Sposób Gay-Lussac-Penota: 7,1gr wapna bielącego dobrze rozciera się z wodą w moździerz porcelanowym i masę przenosi do kolby litrowej, moździerz opłukuje się i płyn zlewa do kolby, dopełnia się wodą do 100^{cc}, kłuci i daje odstać. Tego zklarowanego płynu bierze się pipetą 50^{cc} = 0,355 gr wapna bielącego, daje do zlewki i tak długo dolewa z biurety $\frac{1}{10}$ norm. AsO₃Na₂H, dopóki kropla mętnego płynu nie przestanie niebieszczyć papierka nasyczonego krochmalem i JK (2gr JK + 1gr krochmalu + 100^{cc} wody na gorąco). Ponieważ zachodzi tu reakcja:



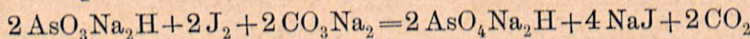
i ponieważ roztwór jest $\frac{1}{10}$ norm. AsO₃Na₂H, przeto ilość zużytych cc jego będzie dawać wprost % Cl; np. na 0,355 gr wapna bielącego zużyto 28^{cc} roztworu AsO₃Na₂H = 28 % chloru, gdyż

$1^{\text{cc}} \frac{1}{10}$ norm. $\text{AsO}_3\text{Na}_2\text{H} = 0,00355 \text{ gr Cl}$, a $0,00355 \times 28 = 0,0994 \text{ gr Cl}$ i $0,3550 : 0,0994 = 100 : x$, zkađ $x = 28,0 \%$ chloru.

Wapno bielące kupują często według stopni *Gay-Lussaca*: że zaś $31,8\%$ chloru czynnego = 100^0 *Gay-Lussaca*, przeto znaleziony procent wagowy chloru potrzeba pomnożyć tylko przez $\frac{100}{31,8}$ aby otrzymać te stopnie.

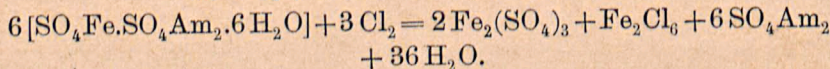
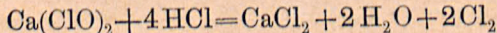
Roztwór $\frac{1}{10}$ norm. $\text{AsO}_3\text{Na}_2\text{H}$ tak się przygotowuje: $4,95 \text{ gr As}_2\text{O}_3$ ($\frac{1}{4} \text{ As}_2\text{O}_3 = 49,5$) i $20 - 25 \text{ gr}$ sody krystalicznej rozpuszcza się w gorącej wodzie i dopełnia do 1000^{cc} ; 1^{cc} tego roztworu = $0,00495 \text{ gr As}_2\text{O}_3 = 0,00355 \text{ gr Cl}$, gdyż w myśl reakcyi: $2\text{AsO}_3\text{Na}_2\text{H} + 2\text{Cl}_2 + 2\text{CO}_3\text{Na}_2 = 2\text{AsO}_4\text{Na}_2\text{H} + 4\text{NaCl} + 2\text{CO}_2$ — 1 mol. As_2O_3 odpowiada 2Cl_2 , a więc $\frac{1}{4} \text{ As}_2\text{O}_3$ ($49,5 \text{ gr}$) odpowiada $\frac{1}{4} 2\text{Cl}_2$ ($35,5 \text{ gr}$).

2. *Sposób Mohra*: 50^{cc} roztworu wapna bielącego = $0,3550 \text{ gr}$ zadaje się nadmiarem np. $a^{\text{cc}} \frac{1}{10}$ norm. $\text{AsO}_3\text{Na}_2\text{H}$. Do roztworu dolewa się krochmalu i nadmiar $\text{AsO}_3\text{Na}_2\text{H}$ znosi $\frac{1}{10}$ norm. roztworem jodu ($12,7 \text{ gr}$ jodu + $15 - 20 \text{ gr JK}$ w 1000^{cc} ; $1^{\text{cc}} = 0,0127 \text{ gr J} = 0,00355 \text{ gr Cl}$) na co zużyto np.: b^{cc} jodu. Różnica $a - b = c^{\text{cc}}$ da nam procent chloru czynnego, gdyż tu zachodzi reakcyja:



t. j. $\text{As}_2\text{O}_3 = 2 \text{J}_2$ czyli $\frac{1}{4} \text{ As}_2\text{O}_3 = \text{J}$ t. j. $49,5 \text{ gr As}_2\text{O}_3 = 127 \text{ gr}$ jodu; a ponieważ część $\text{AsO}_3\text{Na}_2\text{H}$ reaguje z $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ według §. 23. 1. przeto różnica nadmierna $\text{AsO}_3\text{Na}_2\text{H}$ będzie znoszoną przez jod; że zaś roztwory jodu i $\text{AsO}_3\text{Na}_2\text{H}$ są $\frac{1}{10}$ normalne, przeto ilość cc otrzymana z $a - b = c$ przedstawi, jak w §. 23. 1. procent czynnego chloru.

3. *Sposób Grahama - Otto* opiera się na dwóch następujących reakcyjach:



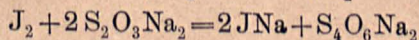
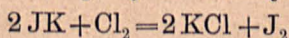
Według tego sposobu bierze się $100^{\text{cc}} \frac{1}{10}$ norm. $\text{SO}_4\text{Fe}.\text{SO}_4\text{Am}_2.6 \text{H}_2\text{O}$ (w 1000^{cc} jest $39,2 \text{ gr}$ czystego krystalicznego $\text{SO}_4\text{Fe}.\text{SO}_4\text{Am}_2.6 \text{H}_2\text{O}$; $1^{\text{cc}} \frac{1}{10}$ norm. roztworu = $0,0392 \text{ gr SO}_4\text{Fe}.\text{SO}_4\text{Am}_2.6 \text{H}_2\text{O} = 0,00355 \text{ gr Cl}$) zakwasza mocno słabym HCl i do tego roztworu dolewa się z biurety przygotowany wyżej roztwór wapna bielącego, dobrze mięsza i próbuje krople wyciaganego na paleczce płynu z czystym, opłukanym $\text{Fe}_2\text{Cy}_{12}\text{K}_6$,

dopóki on nie przestanie dawać niebieskiego zabarwienia, co wskaże, że cała ilość FeO przez wydzielony chlor została przeprowadzoną w Fe₂O₃. Na 100^{cc} $\frac{1}{10}$ norm. SO₄Fe.SO₄Am₂.6H₂O zużyto np. 188^{cc} roztworu wapna bielącego. Obliczamy: 100^{cc} $\frac{1}{10}$ norm. FeSO₄.Am₂SO₄.6H₂O=0,3550 gr Cl, dalej 188 × 0,0071 = 1,3348 gr wapna bielącego, czyli

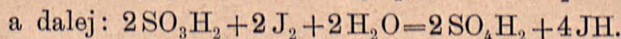
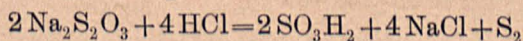
$$1,3348 : 0,3550 = 100 : x, \text{ z kąd } x = 26,6 \% \text{ chloru.}$$

Sposób ten jest mniej dokładnym od dwóch pierwszych, gdyż wydzielany tu chlor częściowo rozkłada SO₄Am₂ dając NH₄Cl.

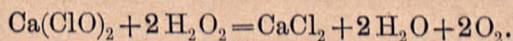
4. *Sposób Wagnera*, oparty na reakcyach:



jest również mniej dokładnym, gdyż do wydzielenia z wapna bielącego chloru potrzeba użyć HCl, a kwas ten już częściowo rozkłada S₂O₃Na₂ według wzoru



5. *Sposób Lunge* oznaczenia wapna bielącego polega na reakcyi



Przy kluceniu roztworu wapna bielącego z wodą utlenioną wydziela się taka objętość tlenu, jaka odpowiada dokładnie zawartej w wapnie bielącym objętości chloru czynnego. Użyta do oznaczenia woda utleniona nie powinna zawierać więcej nad 2 gr H₂O₂ w 100^{cc} wody, o czem w każdym razie można się przekonać, mierzając 10^{cc} wody utlenionej z roztworem wapna bielącego i mierząc objętość wydzielonego tlenu: 10^{cc} wody utlenionej nie powinny wydzielać więcej nad 7^{cc} tlenu. Samo oznaczenie najłatwiej wykonać można przy pomocy nitrometru fig. 17. §. 12. złożonego z rurek A i C tylko, bez pośredniej rurki B. Nitrometr A napełnia się całkowicie wodą aż po kranik K, w rurce C ustawia się poziom wody na wysokości poziomu jej w A i zamyka kranik K; następnie do wewnętrznego naczynia N daje się wodę utlenioną, zubożoną przed samem doświadczeniem wodnikiem sodowym, do zewnętrznego naczynia N daje się odmierzoną dokładnie z pipety objętość roztworu wapna bie-

łącego, zamyka naczynie N korkiem kauczukowym, łączy z nitrometrem za pomocą rurki kauczukowej; ściśnione powietrze kranikiem dwudrożnym wypuszcza się przez lejek nitrometru; ustala się kranikiem połączenie między N i A i nachyla naczynko N, aby wylać wodę utlenioną do roztworu wapna bielącego, przez co następuje reakcja; kilkakrotnie się kluci i daje stać przez 5 minut, następnie w rurkach A i C wyrównywa się poziomy i odczytuje objętość gazu w A, notuje temperaturę pokojową i i stan barometru, daną objętość sprowadza do 0° i 760 mm, a otrzymany rezultat przelicza na procentową zawartość chloru czynnego.

Dla ułatwienia obliczeń dobrze jest roztwór wapna bielącego przygotować tak, aby 25^{cc} = 1 gr wapna bielącego t. j. dobrze jest brać np. 20 gr wapna bielącego w 500^{cc} wody, wtedy bowiem każdy 1^{cc} tlenu, obliczony przy 0° i 760 mm = 0,003167 gr Cl = 0,3167 % Cl czynnego. Biorąc do próby 25^{cc} wapna bielącego, potrzeba użyć nitrometr kulkowy fig. 14. §. 9. ze skalą do 140^{cc}; jeżeli zaś bierze się zwykły nitrometr 30—50^{cc} objętości, wtedy trzeba używać tylko 5^{cc} powyższego roztworu wapna bielącego, gdyż wtedy każdy 1^{cc} tlenu odpowiadać będzie = $5 \times 0,3167 = 1,58$ % chloru. Jeszcze dogodniej będzie, jeżeli przygotujemy roztwór 7,917 gr wapna bielącego w 250^{cc} wody i do próby weźmiemy tylko 10^{cc}, wtedy każdy 1^{cc} tlenu odpowiada wprost 1 % czynnego chloru i wtedy wystarczy nitrometr ze skalą do 50^{cc}. Przy przeliczeniach pamiętać trzeba, że w normalnych warunkach, przy 0° i 760 mm 1^{cc} O = 0,001429 gr O, a zaś 16 gr O odpowiada 35,5 gr Cl.

Uwaga. Podobnie jak wapno bielące dają się oznaczać wszystkie inne ciała bielące czy to stałe, czy płynne, pochodzące z kwasu ClOH zatem: ClONa, ClOK, Mg(ClO)₂, Zn(ClO)₂, Al₂(ClO)₆ itd.

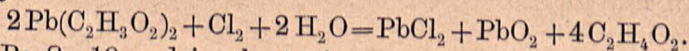
II. Oznaczenie (ClO₃)₂Ca w wapnie bielącym przeprowadzić można według *R. Freseniusa* na podstawie, że sole kwasu ClOH rozkładają z octanem Pb, tworząc PbO₂, a sole kwasu ClO₃H nie ulegają przy tem zmianie.

20 gr wapna bielącego rozciera się dobrze z wodą, zlewa do kolby na 1000^{cc}, dopelnia wodą do znaku; po skłuceniu i odstaniu filtruje się przez suchy filtr 50^{cc} płynu, który w kolbce zadaje się nadmiarem średniego octanu ołowiu. Powstaje z początku biały osad, składający się z PbCl₂ i Pb(OH)₂, który za

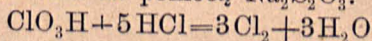
ogrzaniem przechodzi przez żółty w brunatny, wskutek reakcji:



Po opadnięciu osadu, dodaje się nieco roztworu cukru ołowiowego, dla przekonania się, czy osadzenie jest zupełne; jeżeli niezupełne, dodać trzeba więcej octanu ołowiu. Wydzielony z $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ chlor częściowo się ulatnia, częściowo wiąże w myśl reakcji:



Po 8—10 godzinach stania zapach chloru ginie. Płyn się filtruje, osad dotąd wymywa, aż woda myjąca straci kwaśną reakcję; filtrat wraz z wodą myjącą podgęszcza się parowaniem, zadaje nadmiarem CO_3Na_2 , odfiltrowywa CO_3Pb i CO_3Ca , przemymwa je dobrze, paruje prawie do suchości i w naczyniu fig. 24. wydziela za pomocą HCl z ClO_3H chlor, wpuszcza go się do JK, a wydzielony J oznacza za pomocą $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

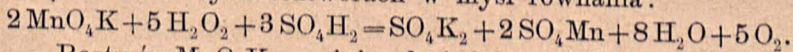


to znaczy, że 6 równ. J respec. Cl odpowiada 1 równ. ClO_3H .

Woda utleniona.

§. 24. Woda utleniona coraz bardziej znajduje zastosowanie, jako środek bielący w przemyśle, używa się w laboratorjach, w celach medycznych, chirurgicznych, wskutek czego otrzymuje się fabrycznie i istnieje w handlu w postaci roztworów o rozmaitem stężeniu, które oznaczać wypada.

1. *Sposób I*, używany dla roztworów, nie zawierających w sobie ciał organicznych, polega na rozkładzie H_2O_2 przez MnO_4K w kwaśnych roztworach w myśl równania:



Roztwór MnO_4K powinien być podebrany odpowiednio do mocy wody utlenionej; dla roztworów handlowych bierze się roztwór, zawierający 3 gr MnO_4K w 1000^{cc}, roztwór ten mianuje się metalicznym żelazem; pamiętać tu trzeba, że 100^{cc} MnO_4K , które zamieniają 0,56 gr Fe z FeO na Fe_2O_3 , odpowiadają 0,17 gr H_2O_2 .

Wykonanie: bierze się pipetą 2—10^{cc} H_2O_2 , rozcieńcza mocno wodą w zlewce, zakwasza mocno SO_4H_2 i dolewa tak długo z biurety MnO_4K , aż wystąpi stałe czerwone zabarwienie.

2. *Sposób II* szybkiego oznaczania wartości H_2O_2 , podany przez *Contaminé'a*: zobojętnia się wodę amoniakiem, daje pewną jej ilość *cc* do eudiometru, podzielonego na $\frac{1}{10}^{cc}$, odczytuje objętość wody, następnie rzuca kilka kryształów MnO_4K , owiniętych w papier jedwabny, zamyka eudiometr palcem i mocno kluczi. Reakcja idzie natychmiast, a 1 mol. H_2O_2 odpowiada 1 mol. O; reakcja wtedy jest skończona, gdy płyn zabarwi się kameleonem. Otwiera się eudiometr pod wodą i odczytuje stan — różnica między pierwszym a drugim odczytaniem daje ilość *cc* tlenu zawartego w wodzie. 1^{cc} handlowej wody daje 10—12^{cc} tlenu. Ten sposób używa się dla płynów i kapieli przy bieleniu wełny, gdzie 1^{cc} płynu ma dawać 2—2,5^{cc} tlenu.

3. *Sposób III*, podany przez Maurice de *Thierry* przeprowadza się w przyrządzie fig. 23. składającym się z naczynia **H** osadzonego w drewnianej podstawce i mającego trzy otwory, z których **D** jest zamykany korkiem szklannym, przez środkowy przechodzi rurka **A** podzielona na $\frac{1}{10}^{cc}$, zaopatrzona kranem **K** i dochodząca do dna przyrządu szklanego, rurka **C** łączy się kauczukiem z rurką **D** podzieloną na $\frac{1}{10}^{cc}$ i umieszczoną w zewnętrznym naczyniu z wodą. Przez otwór **D** wprowadza się do naczynia mialki MnO_2 , oblewa SO_4H_2 , do rurki **A** daje się badaną wodę i poziom w rurce **D** ustawia na 0^{cc}; wpuszcza do naczynia z **A**

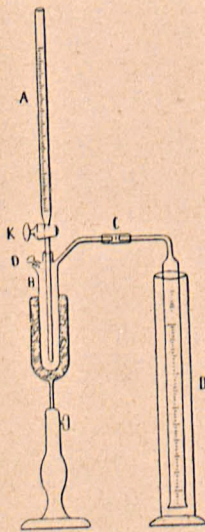
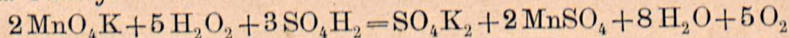


fig. 23.

D odpowiednią ilość wody; wskutek reakcji $MnO_2 + H_2O_2 + SO_4H_2 = MnSO_4 + 2H_2O + O_2$, wydziela się odrazu pewna ilość tlenu, odpowiednia ilości H_2O_2 . Przez wstrząsanie reakcję się podtrzymuje. Kiedy przestanie wydzielać się tlen, podnosi się rurkę mierniczą w cylindrze tak, aby poziomy wody w rurce i cylindrze były na jednej wysokości, odczytuje objętość tlenu, odejmuje objętość doprowadzonej H_2O_2 , odczytuje temperaturę wody i stan barometru i oblicza ilość tlenu, a względnie ilość H_2O_2 , która ten tlen wydziela. Patrz §. 25. 1.

4. *Sposób IV*, zaproponowany przez *Allena*, *Lungégo* polega na reakcji

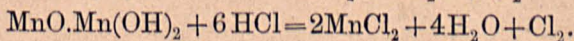
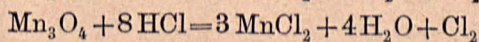
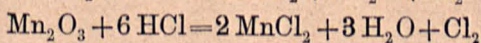
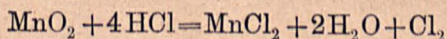


i przeprowadza się w nitrometrach; *Allen* bierze zwykły nitro-

metr fig. 15. i napełnia go roztworem SO_4Mg lub SO_4Na_2 i przez lejek wprowadza 1^{cc} badanego H_2O_2 , następnie stężony roztwór MnO_4K , zakwaszony SO_4H_2 i mierzy wydzielony O. *Lunge* prowadzi reakcję w naczyniu pomocniczem, a wydzielony tlen mierzy nad rtęcią.

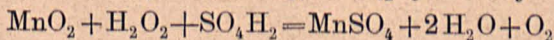
Brunatniak manganowy.

§. 25. Braunsztein, używany przy wyrobie chloru i ciał bielących, zawierać może w sobie różne tlenki manganu: MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 lub MnO . $\text{Mn}(\text{OH})_2$, które pod działaniem HCl wydzielają wolny chlor:



Ponieważ stosunek tych tlenków może być zmiennym, ponieważ wydzielają one niejednakowe ilości chloru ($\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$) z oznaczonej ilości kwasu solnego, przeto oznaczać trzeba, ile dany braunsztein wydziela właśnie wolnego chloru. Uskutecznia się to sposobami:

1. *Sposób I.* Stykając według §. 24. 3. braunsztein z kwaśnym roztworem wody utlenionej, następuje reakcja:



t. j. z MnO_2 i z H_2O_2 wydziela się O, którego tylko $\frac{1}{2}$ pochodzi z MnO_2 .

Na zasadzie równania reakcyi, każdy 1^{cc} wydzielonego O odpowiada = 0,003897 gr MnO_2 . Jeżeli zatem do badania odważymy 0,3897 gr braunszteinu, wtedy wydzielona ilość cc O wyrazi odrazu procent MnO_2 w badanym ciecie. Próbę wykonywa się w nitrometrze fig. 17. bez środkowej rurki B; do wewnętrznego naczynia N daje się odpowiednią ilość H_2O_2 , do zewnętrznego naczynia daje się najdokładniej zmielony braunsztein i oblewa go kilkoma kroplami słabego SO_4H_2 , już to dla utrzymania reakcyi kwaśnej, już dla rozłożenia węglanów, mogących występować w braunszteinie. Naczynie N łączy się z nitrometrem, wylewa wodę utlenioną na braunsztein i kluczi, tak długo, aż zginie cie-

mna barwa braunszteinu i aż przestanie powiększać się objętość wydzielanego gazu. Nitrometr w tym razie powinien być wypełniony wodą, nie rtęcią. Odczytaną objętość gazu należy sprowadzić do 0° i 760 mm. Ponieważ według §. 23. 5. 1000^{cc} tlenu przy 0° i 760 mm waży 1,4291 gr, a że według reakcyi $O = MnO_2$, przeto 16 gr O = 86,8 gr MnO_2 , z czego łatwo obliczyć zawartość MnO_2 w próbie.

2. Sposób II, podany przez Bunsena: waży się 0,4340 gr braunszteinu ($\frac{1}{2}MnO_2 = 43,4$) wysuszonego przy 110—120° daje się do A lub a fig. 24. lub 25. oblewa 5—8 gr HCl, nie wielką ilością wody, zakłada rurkę B lub b i koniec rurki wkłada do retorty C lub naczynia c, w których znajdują 20—25^{cc} JK(1:10).

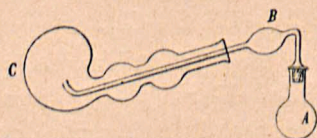


fig. 24.

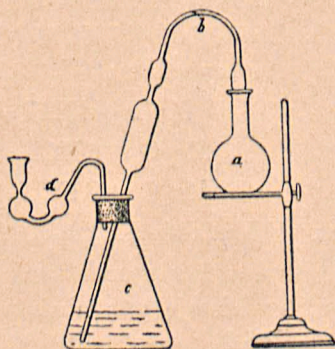
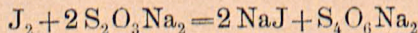
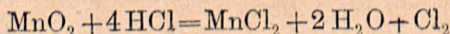


fig. 25.

Naczynie A lub a ogrzewa się, dopóki braunsztein nie rozłoży się całkowicie; pod koniec ogrzewa się aż do wrzenia, aby z naczynia wyrugować całkowicie chlor. Następnie, przy ciągłym ogrzewaniu, raptownie wyjmuje się rurkę B lub b z płynu, opłukuje rurkę do retorty C lub c; zawartość retorty C wylewa do zlewki, popłukuje dobrze, dodaje krochmalu i mianuje wydzielony jod $\frac{1}{10}$ norm. $S_2O_3Na_2$ według §. 23. 4. Ilość zużytych $cc \frac{1}{10}$ norm. $Na_2S_2O_3$ wskaże wprost procent MnO_2 . Tu zachodzą reakcyje:

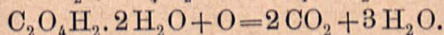
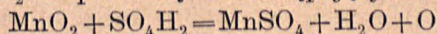


Jeżeli na 0,4340 gr braunszteinu użyto 63^{cc} $\frac{1}{10}$ norm. $S_2O_3Na_2$, wtedy obliczamy: 1^{cc} $\frac{1}{10}$ norm. $Na_2S_2O_3 = 0,00434$ gr MnO_2 ; a $0,00434 \times 63 = 0,27342$ gr MnO_2 , dalej mamy

$$0,4340 : 0,27342 = 100 : x, \text{ z kąd } x = 63 \% MnO_2.$$

Sposób ten nie podaje właściwie absolutnej ilości MnO_2 , lecz ilość wszystkich tlenków manganowych, które wydzielac mogą chlor, przy działaniu na nie HCl , z tego względu sposób ten jest bardzo odpowiednim przy ocenianiu wartości braunszteinu. Jeżeli braunsztein zawiera w sobie FeO , Fe_3O_4 , to wtedy otrzymany rezultat analizy jest za niskim, gdyż wtedy część chloru zużyje się tu na przeprowadzenie tlenków niższych żelaza w Fe_2O_3 . Roztwór $\frac{1}{10}$ norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ otrzymuje się przez rozpuszczenie 24,8 gr krystalicznego $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ i 2 gr rozartego CO_3Am_2 w 1000^{cc}; 1^{cc} takiego roztworu = 0,0248 gr $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ = 0,0127 gr J = 0,00355 gr Cl = 0,00434 gr MnO_2 .

3. Sposób III, podany przez *Freseniusa-Will'a* podaje absolutną ilość MnO_2 i opiera się na następujących reakcyach :



Na podstawie tych reakcyj ogrzewa się $\text{MnO}_2 + \text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 + \text{SO}_4\text{H}_2$, a wydzielany CO_2 może być oznaczony albo według §. 16. 6. w aparacie fig. 19, albo sposobem tu podanym ze straty CO_2 , przyczem zachodzi stosunek :

$$2\text{CO}_2 : \text{O} : \text{MnO}_2 = 88 : 16 : 86,8$$

to znaczy, że dla znalezienia ilości MnO_2 , potrzeba ilość oznaczonego CO_2 pomnożyć przez $\frac{86,8}{88} = 0,98636$.

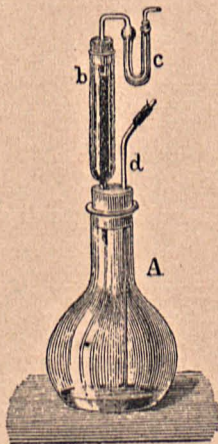


fig. 26.

Jeżeli odważymy ilość braunszteinu wielokrotną ilości 0,98636 np. $3 \times 0,98636$, to wtedy znalezioną ilość CO_2 potrzeba podzielić przez 3, aby znaleźć odrazu procent MnO_2 . Do kolbki A fig. 26, obejmującej około 150^{cc}, zatkanę rurką b, napełnioną pumeksem, zwilżonym mocnym SO_4H_2 i połączonej z rurką c, napełnioną suchym CaCl_2 , zaopatrzonej w rurkę d, dochodzącą do dna i zamkniętą rurką kauczukową i zatyczką szklaną, daje się braunsztein, około 50^{cc} wody i po nałożeniu rurki b, około 4–5^{cc} stężonego SO_4H_2 dla zwilżenia pumeksu. Jeżeli braunsztein zawiera węglany, to rozłożą się one, w tym razie wyciąga się rurkę d i przez d przeciąga prąd powietrza i wydała CO_2 , znów zasuwa i zamyka

rukę **d** — cały przyrząd się waży, a po zważeniu wprowadza szybko odważoną ilość $C_2O_4H_2 \cdot 2H_2O$, wystarczającą w myśl reakcyi do wytworzenia CO_2 ($126 \text{ gr } C_2O_4H_2 \cdot 2H_2O = 86,8 \text{ gr } MnO_2$) i zaraz zamyka przyrząd. Wydzielający się CO_2 suszy się na pumeksie, zwilżonym SO_4H_2 i w rurce **e** na $CaCl_2$. Gdy wydzielanie CO_2 osłabnie, ogrzewa się kolbkę **A**, dopóki wydzielanie CO_2 nie przerwie się całkowicie; po ostudzeniu przyrządu, otwiera się rurkę **d**, ssie przez rurkę **e** powietrze dla zabrania z przyrządu resztek CO_2 i aparat waży. Strata ogólnej wagi daje ilość CO_2 , a z niej oblicza się ilość MnO_2 .

Sól kuchenna.

§. 26. Sól kuchenna ma w przemyśle olbrzymie zastosowanie; występuje w naturze mniej lub więcej zanieczyszczoną i wskutek tego powinna być zawsze analizowaną, aby wiedzieć zawartość $NaCl$.

1. Oznaczenie wody: odważoną próbkę soli drobno rozrartej suszy się przy 110° do stałej wagi w naczynkach zamykanych korkiem szczelnie przytartym i po ostudzeniu waży; strata na wadze daje ilość wody hygroskopijnej.

2. Oznaczenie wody chemicznej: jeżeli sól może zawierać minerały, które w swym składzie mają wodę krystalizacyjną, wtedy, po oznaczeniu wody hygroskopijnej, potrzeba oznaczać jeszcze tę nową wodę. Po wysuszeniu próbki soli przy 110° do stałej wagi i zważeniu, potrzeba suchą próbkę ogrzewać słabym płomykiem w zakrytym tyglu porcelanowym lub platynowym, albo sól daną suszyć przynajmniej $180-200^\circ$. Strata na wadze da tu ilość wody krystalizacyjnej.

3. Oznaczenie złoża: $5-10 \text{ gr}$ badanej soli rozpuszcza się w wrzącej wodzie i dodaje NO_3H , trzyma na kąpieli wodnej ze 2 godziny, następnie przepuszcza przez filtr, osad na filtrze przemyna wodą, filtr suszy, przepala i waży. Otrzymana waga daje ilość złoża t. j. ziemi, gliny, piasku i t. d.

4. Oznaczenie ciał nierozpuszczalnych w wodzie: 10 gr badanej soli oblewa się większą ilością wody, ogrzewa do wrzenia i filtruje przez wysuszony i zważony filtr, osad nierozpuszczalny zbiera się na filtrze, przemyna gorącą wodą, suszy i

waży. Przyrost wagi wskaże tu, prócz złoża, jeszcze nierozpuszczalne ciała takie, jak CaCO_3 , MgCO_3 , ciała organiczne itd.

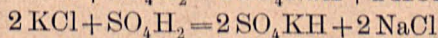
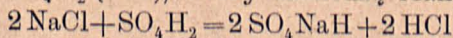
5. Oznaczenie Cl: 1 gr badanej soli rozpuszcza się w wodzie i rozcieńcza do 1000^{cc} , z tego roztworu bierze $50^{\text{cc}} = 0,05 \text{ gr}$ soli do zlewki, dodaje kilka kropli roztworu CrO_4K_2 i z biurety dopuszcza tak długo $\frac{1}{10}$ norm. AgNO_3 , aż wystąpi stałe czerwone zabarwienie od CrO_4Ag_2 . Zużyto np. $7,4^{\text{cc}} \frac{1}{10}$ norm. AgNO_3 . Poczem do tego roztworu dodaje się z biurety kroplami $\frac{1}{10}$ norm. NaCl ($5,85 \text{ gr NaCl}$ w 1000^{cc}) aż znów zginie czerwone zabarwienie; na to zużyto $1,2^{\text{cc}} \frac{1}{10}$ norm. NaCl . Zatem na badaną sól zużyto: $7,4 - 1,2 = 6,2^{\text{cc}} \frac{1}{10}$ norm. AgNO_3 , czyli na 1000^{cc} soli = 1 gr soli zużyje się $124^{\text{cc}} \frac{1}{10}$ norm. AgNO_3 ; że zaś $100^{\text{cc}} \frac{1}{10}$ norm. $\text{AgNO}_3 = 0,355 \text{ gr Cl}$, przeto $124 \times 0,355 = 44,020 \text{ gr Cl}$ w 100 gr badanej soli. Chlor ten może być zawarty w NaCl , KCl , MgCl_2 itd.

6. Oznaczenie SO_4H_2 : jeżeli badana sól zawiera mało SO_4H_2 bierze się 5–10 gr jej, rozpuszcza w wrzącej wodzie, zakwaszonej HCl , wolnym od SO_4H_2 i filtruje; filtrat, po przemyciu osadu, zadaje się BaCl_2 i postępuje według §. 15. 7.

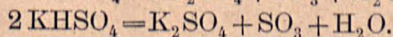
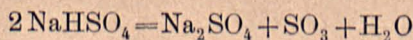
7. Oznaczenie $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$: odważoną próbkę soli 2–5 gr rozpuszcza się na gorąco w HCl , roztwór paruje do suchości, oblewa wodą, zakwasza HCl , przepuszcza przez filtr, opłukuje go, filtrat zadaje NH_4OH i postępuje według §. 20. 3.

8. Oznaczenie CaO i MgO można wykonać w filtracie od §. 26. 7. według §. 20. 4. 5.

9. Oznaczenie $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$: odważoną ilość soli, około 0,5 gr rozpuszcza się w wodzie, osad popłukuje; zadaje HCl , filtruje, filtr wymywa; do filtratu daje się NH_4OH i CO_3Am_2 , ogrzewa do zagotowania, filtruje, osad przemywa; filtrat podparowywa na misce platynowej na kąpieli wodnej do suchości, dodaje 20–30 kropli SO_4H_2 (1 : 6), wtedy zachodzą reakcje:



suchą prawie resztę na misce platynowej przepala się umiarkowanym płomykiem gazowym do stałej wagi. Następuje przytem reakcja:



Jeżeli oddzielna próba jakościowa nie wykazała w badanej soli obecności K_2O , wtedy mamy tu do czynienia z samym tylko

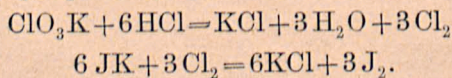
SO_4Na_2 ; jeżeli zaś jest K_2O to potrzeba w zważonej ilości siarkanów oznaczyć według §. 18. 2. ilość SO_3 i dopiero poprzeliżać oddzielnie ilość K_2O i Na_2O .

Chloran potasu, ClO_3K .

§. 27. Używa się przy wyrobie zapalek, w pirotechnice, w farbierstwie, drukarstwie, w medycynie i do otrzymywania tlenu. Do wielu tych zastosowań sól ta powinna być zupełnie czystą: nie okazywać reakcyi ani kwaśnej, ani alkalicznej; nie powinna być hygroskopijną. Roztwór większej ilości chloranu np. 50 gr w wodzie nie powinien dawać osadu, mętu, a szczególnie osadu ciał organicznych. Roztwór taki nie powinien dawać reakcyi na siarkany z BaCl_2 ; z AgNO_3 może dawać coś najwyżej słaby męt, gdyż zupełne oddzielenie KCl przy wyrobie ClO_3K jest niemożliwem. Z SH_2 sól ta nie powinna dawać osadu, któryby mógł pochodzić od Fe , Mn , Pb i td.

Chloran potasu trudno rozpuszcza się w wodzie: 100 cz. wody rozpuszczają przy 15° tylko 6 cz. ClO_3K , powyżej 60° rozpuszczalność dopiero znacznie wzrasta, przy 100° w 100 cz. wody rozpuszcza się 60 cz. ClO_3K .

1. Oznaczenie chloranu: 0,1 gr badanego chloranu z nadmiarem HCl destyluje się w aparacie *Bunsena* fig. 24. str. 54. a wydzielany chlor chwyta się w roztwór JK , przez co wywiązuje się wolny jod, który się oznacza $\frac{1}{10}$ n. $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ według §. 23. 4. Jeżeli ClO_3K był czystym, wtedy potrzebaby było zużyć tu $48,9^{\text{cc}}$ $\frac{1}{10}$ n. $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$. W tym razie zachodzą reakcyje:



Rasenack rozpuszcza 0,3—0,4 gr ClO_3K w 100^{cc} wody i za pomocą roztworu AgNO_3 strąca dokładnie AgCl , przy pomocy CrO_4K_2 , następnie dodaje kilka kropli roztworu AgNO_3 i kluci dla zbicia osadu; dodaje znów CrO_4K_2 , dopóki wzmaga się czerwienienie, przez co strąci się Ag , a plyn ma zawierać nadmiar CrO_4K_2 . Następnie filtruje do kolby, osad wymywa, filtrat żółty zakwasza SO_4H_2 , dodaje Zn i redukcję prowadzi dotąd, aż plyn pozielenieje; wtedy ClO_3K przejdzie w KCl ; zielony plyn filtruje od nadmiaru cynku i filtr dobrze wymywa, kolbę popłu-

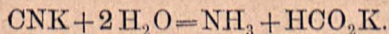
kuje, a filtrat zadaje NO_3Ag . Utworzony osad AgCl zbiera na filtrze i postępuje według §. 15. 6. i przelicza znaną ilość Cl na ClO_3K , wiedząc, że $\text{Cl}:\text{ClO}_3\text{K}=35,5:122,5$.

2. Oznaczenie KCl. Chlorek potasu zwykle jest głównym zanieczyszczeniem chloranu potasu i może być oznaczonym mianowaniem roztworem AgNO_3 . W tym celu roztwór $1\text{gr ClO}_3\text{K}$ w 100°C wobec CrO_4K_2 , jako indykatora, mianuje się $\frac{1}{10}$ n. AgNO_3 do wystąpienia czerwonego, cielistego, zabarwienia.

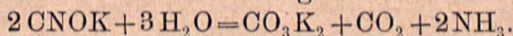
3. Oznaczenie NO_3K . Saletra ma być umyślnie dodawana do chloranu potasu, jako zafałszowanie. Dla wykrycia saletry próbkę badanej soli stapia się na misce platynowej, resztę oblewa wodą. Jeżeli plyn okaże reakcję alkaliczną, to będzie to dowodem obecności NO_3K . Jeżeli próbka była zważoną, wtedy plyn wodny, po stopieniu otrzymany, można mianować normalnym HCl i ilość NO_3K wprost oznaczyć.

Cyanek potasu, CNK.

§. 28. Łatwo rozpuszcza się w wodzie; w alkoholu mocnym trudno rozpuszczalny; w alkoholu 50° Tr. rozpuszcza się za ogrzaniem dość łatwo, a po oziębieniu roztworu, wydziela się CNK w postaci kryształków. Wodne roztwory na powietrzu rozkładają się łatwo, pochłaniają z powietrza dochodzący CO_2 , dając wolny CNH. Najslabsze kwasy wydzielają z CNK wolny HCN. Wodne roztwory za ogrzaniem rozkładają się bardzo łatwo według wzoru:



Jeżeli CNK zawiera w sobie CNOK, wtedy przy ogrzewaniu wodnego roztworu i CNOK ulega rozkładowi w myśl wzoru:

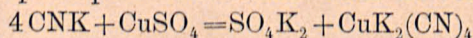


1. Oznaczenie CNK można wykonać na zasadzie reakcji:



Odważoną ilość CNK rozpuszcza się w H_2O , dodaje KOH i z biurety dodaje tak długo $\frac{1}{10}$ n. AgNO_3 aż powstający osad AgCN przestanie się rozpuszczać (CNAg.CNK), aż się otrzyma *stały męt*, nie znikający przy mieszaniu. Ponieważ roztwór AgNO_3 jest $\frac{1}{10}$ normalny, przeto 1°C $\text{AgNO}_3 = 0,01302\text{gr CNK}$; jeżeli ilość *cc* zużytego AgNO_3 pomnożymy przez $0,01302$, wtedy otrzymamy ilość CNK w odważonej próbce CNK.

Flajalot oparł sposób oznaczenia CNK na reakcyi :



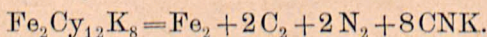
według której 249,4 cz. $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ rozkłada się przez 260,4 cz. CNK. Jeżeli przygotowujemy roztwór z 24,94 *gr* $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ w 1000^{cc}, to 1^{cc} tego roztworu = 0,02494 *gr* $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ = 0,02604 *gr* CNK. Odważoną próbkę CNK np. 1 *gr* rozpuszczamy w kolbce w wodzie, dolewamy wody do znaku 100^{cc} i roztwór ten dajemy do biurety. Roztworu $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ bierze się 20^{cc}, daje do Erlenmeyerki, dolewa tyle NH_4OH , aż powstały osad całkowicie się rozpuści; do otrzymanego, mocno błękitnego płynu dolewa się z biurety tyle badanego CNK, aż przy ciągłym mieszaniu barwa błękitna roztworu zginie. Przypuścimy, że użyto tu 48,5^{cc} badanego CNK — wtedy mamy: $20 \times 0,02604 = 0,5208$ *gr* CNK w 48,5^{cc}, zatem :

$$48,5 : 100 = 0,5208 : x, \text{ z\kappa\kappa\kappa } x = 1,074 \text{ gr CNK.}$$

2. Oznaczenie K_2O wykonywa się wtedy, gdy CNK jest nieczystym, gdy może zawierać CNOK, HCO_2K , CO_3K_2 . W tym celu odważoną próbkę CNK rozpuszcza się w wodzie, dodaje nadmiar AgNO_3 , mięsza, wprowadza *potem* NO_3H , ogrzewa do zawrzenia i filtruje, osad na filtrze dobrze wymywa gorącą wodą; filtrat zadaje się HCl , wtedy strąci się AgCl , znów filtruje, osad na filtrze wymywa i w tym dopiero filtracie oznacza K_2O według §. 17. 6. Ilość znalezioną K przelicza się na CNK, nadmiar K wskaże na obecność w CNK innych związków potasowych.

Zółta sól Gmelina, $\text{Fe}_2\text{Cy}_{12}\text{K}_8 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

§. 29. Sól ta przedstawia ciało krystaliczne, rozpuszczalne w wodzie i mające dość znaczne zastosowanie w przemyśle. Ogrzewana do 110° traci wodę krystalizacyjną, ogrzewana mocniej topi się i ulega rozkładowi :



Fabryczne to ciało może być zanieczyszczone innymi ciałami np. SO_4K_2 , SK_2 , ClK , CO_3K_2 , KOH , CNK, CNSK itd. — przeto trzeba w tej soli oznaczać zawartość $\text{Fe}_2\text{Cy}_{12}\text{K}_8$.

I. Sposob E. Meyera używa się właśnie dla tej soli wobec zanieczyszczeń takich, jak CNSK i polega na działaniu na ba-

daną sól CrO_4H_2 , który zmienia $\text{Fe}_2\text{Cy}_{12}\text{K}_8$ na $\text{Fe}_2\text{Cy}_{12}\text{K}_6$, a nie zmienia CNSK. Bierze on 10 gr soli do kolbki na 250°C , dodaje świeżo strąconego FeCO_3 i 150°C wody, zagotowuje i przez godzinę trzyma na kąpieli wodnej, następnie dla strącenia siarki, dodaje CO_3Pb , zarobionego z wodą, oziębia masę, dopełnia wodą do 250°C , kłuci i filtruje przez suchy filtr 50°C płynu = 2 gr soli rozcieńcza je 300°C wody, mocno zakwaszonej SO_4H_2 i mianuje, kwasem chromowym, nastawionym według czystego $\text{Fe}_2\text{Cy}_{12}\text{K}_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tak, aby 100°C kwasu chromowego = 2 gr żółtej soli Gmelina. Koniec reakcyi będzie wtedy, gdy kropla płynu na płycie porcelanowej z kroplą Fe_2Cl_6 przestanie dawać zabarwienie niebieskie, a da brunatnożółte.

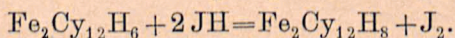
II. Sposób de Haen-Hoffmanna: roztwór soli zakwasza się słabo HCl, dodaje Fe_2Cl_6 , osad błękitu pruskiego zbiera się na filtrze, dobrze wymywa wodą, osad ten razem z filtrem ogrzewa się w słabym KOH, przez co błękit pruski przejdzie w $\text{Fe}_2\text{Cy}_{12}\text{K}_8$ i $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$; osad $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$ zbiera się na filtrze, dobrze wodą wymywa, a filtrat mianuje MnO_4K , ustanowionym według czystej soli Gmelina. Roztwory tak się przygotowuje: 20 gr $\text{Fe}_2\text{Cy}_{12}\text{K}_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ rozpuszcza się w wodzie do 1000°C ; z tego roztworu bierze się 10°C = 0,2 gr soli, mocno zakwasza HCl i w miseczce porcelanowej dodaje 200–300 $^\circ\text{C}$ wody. Z biurety przy ciągłym mieszaniu dolewa się tyle MnO_4K , dopóki nie przestanie się on odbarwiać, dopóki żółtawo-zielona barwa nie przejdzie w czerwoną. Wtedy ilość zużytych cc MnO_4K odpowiada = 0,200 gr $\text{Fe}_2\text{Cy}_{12}\text{K}_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Tak samo należy postępować i przy oznaczaniu soli handlowej. Należy ją tak rozcieńczać wodą, aby 100°C roztworu badanego nie zawierało więcej nad 0,01 gr żółtej soli Gmelina, dodać HCl i mianować MnO_4K . Dobrze jest gdy roztwór MnO_4K przygotowano tak, że 10°C MnO_4K = 0,1 gr $\text{Fe}_2\text{Cy}_{12}\text{K}_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Czerwona sól Gmelina, $\text{Fe}_2\text{Cy}_{12}\text{K}_6$.

§. 30. Może być również zanieczyszczoną i wymaga oznaczenia w niej $\text{Fe}_2\text{Cy}_{12}\text{K}_6$. Sól ta krystalizuje bez wody; z wodnych roztworów częściowo strąca się alkoholem. Wodne roztwory powolnie ulegają rozkładowi pod wpływem wiatła, dając $\text{Fe}_2\text{Cy}_{12}\text{K}_8$ i osad zielony. Podobnie działają ciała łatwo utle-

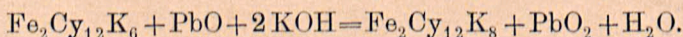
nialne np. SH_2 , $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$, JH , rozpylone metale; w tych razach zachodzi rozkład wody i powstaje $\text{Fe}_2\text{Cy}_{12}\text{K}_8$. W płynach alkalicznych utlenia silnie ciała organiczne i na tej zasadzie używa się w drukarstwie jako trawień, enlevage, do miejscowego niszczenia pewnych barwników. Przy ogrzewaniu ulega rozkładowi. Zawartość $\text{Fe}_2\text{Cy}_{12}\text{K}_6$ można oznaczać kilku sposobami:

1. *Sposób Lensena-Mohra* polega na reakcyi:



Do odważonej próbki soli dodaje się JK i HCl , zachodzi reakcyja przyczem 254 cz. wydzielonego jodu odpowiada 658,6 cz. $\text{Fe}_2\text{Cy}_{12}\text{K}_6$. Reakcyja musi być prowadzoną w mocnych roztworach i dopiero po dodaniu HCl można płyn rozcieńczyć. Wydzielony jod oznacza się za pomocą $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, jak w §. 25. II. *Mohr* zadaje roztwór kolejno HCl , JK i SO_4Zn , powstaje nierozpuszczalny $\text{Fe}_2\text{Cy}_{12}\text{Zn}_4$; płyn zobojętnia CO_3NaH , a wolny jod oznacza alkalicznym roztworem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ lub AsO_3NaH według §. 23. 1.

2. *Sposób De Hacna-Mohra* opiera się na reakcyi:



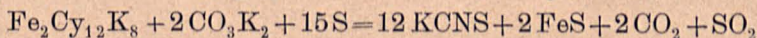
Odważonych 5 gr $\text{Fe}_2\text{Cy}_{12}\text{K}_6$ rozpuszcza się w 250^{cc}, z tego roztworu bierze się na miskę 10^{cc}, dodaje 5—8^{cc} mocnego KOH , ogrzewa do zawrzenia i dodaje 0,5 gr mialkiego PbO . Reakcyja zachodzi szybko. Rozcieńcza się zawartość miski, filtruje, osad wymywa wodą, filtrat zbiera do kolbki na 250^{cc}, zakwasza HCl i mianuje MnO_4K , jak przy żółtej soli Gmelina. *Mohr* ogrzewa płyn mocno alkaliczny do wrzenia i dodaje kroplami tyle roztworu SO_4Fe , aż pierwotnie żółty osad zacznie czernieć. Rozcieńcza wszystko do 300^{cc}, filtruje z tego 100^{cc} i po zakwaszeniu, mianuje za pomocą MnO_4K .

3. *Sposób Lieschinga* polega na rozkładaniu siarczków przez $\text{Fe}_2\text{Cy}_{12}\text{K}_6$. Jeżeli 1 mol. pięciosiarczku arsenu i sodu zetkniemy z 3 mol. $\text{Fe}_2\text{Cy}_{12}\text{K}_6$ i 3 mol. NaOH , to wydzieli się siarka, powstanie 1 mol. As_2O_3 i 3 mol. $\text{Fe}_2\text{Cy}_{12}\text{K}_8$. Zatem 100 cz. $\text{Fe}_2\text{Cy}_{12}\text{K}_6$ wymagają 20 cz. krystalicznego pięciosiarczku arsenu i sodu. Wykonanie oznaczenia *Liesching* tak przeprowadza: bierze 10 gr czerwonej soli Gmelina, rozpuszcza do 100^{cc} w wodzie; z drugiej strony bierze 2 gr krystalicznego pięciosiarczku sodu i arsenu rozpuszcza w 400^{cc} wody, tak, że 1^{cc} roztworu arseno-

wego odpowiada $=0,025$ gr czerwonej soli Gmelina. Jeżeli roztwór arsenowy wlewać do roztworu $\text{Fe}_2\text{Cy}_{12}\text{K}_6$, to barwa tego ostatniego będzie znikać, wkońcu wydzielona siarka okaże się białą. Koniec reakcyi będzie wtedy, gdy kropla wyciągu kurkumy przestanie się odbarwiać; wskutek czego trzeba prowadzić częste próby: wyjmować krople płynu i stykać je z kroplami wyciągu kurkumy.

Rodanek potasu, CNSK.

§. 31. Otrzymuje się przez stopienie żółtej soli Gmelina z potażem i siarką, przyczem zachodzi reakcyja:

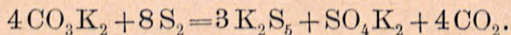
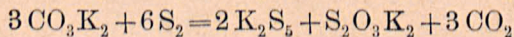
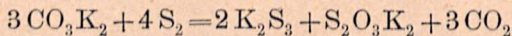


stopioną masę wyciąga 90° alkoholem i poddaje krystalizacyi. Jestto ciało bardzo łatwo rozpuszczalne w wodzie, przyczem sprawia znaczne obniżenie temperatury. Jest ono mocno higroskopijne, na powietrzu rozpływa się. Bez dostępu powietrza stapia się bez rozkładu; w dostępie powietrza spala się, pozostawiając SK_2 i SO_4K_2 . Używa się w fotografii, do otrzymywania mieszanin oziębiających, jako odczynnik na żelazo, do otrzymywania innych związków cyanowych, olejków gorzycznych itd. Czysta sól jest bezbarwną i z chlorkiem żelaza nie powinna dawać osadu błękitu pruskiego, coby wskazywało na zawartość $\text{Fe}_2\text{Cy}_{12}\text{K}_8$.

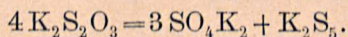
Rodanek potasu z roztworem srebra daje osad CNSAg nierozpuszczalny w wodzie, w kwasach słabych; CNSK z Fe_2Cl_6 daje charakterystyczne mocne czerwone zabarwienie od powstającego $(\text{CNS})_6\text{Fe}_2$. Na zasadzie tych dwóch reakcyj można oznaczać zawartość CNSK w badanej soli, sposobem *Volhard'a*. Badany CNSK , po odważeniu, rozpuszcza się w oznaczonej ilości wody i roztwór ten przenosi do biurety, — do zlewki zaś bierze się mianowany roztwór azotanu srebra, dodaje kilka kropli soli żelazowej, najlepiej w tym razie $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, lub octanu $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ i z biurety dolewa do tego roztworu CNSK dotąd, aż przy ciągłym mieszaniu wystąpi naraz charakterystyczne czerwone zabarwienie od słabego nadmiaru CNSK . Ponieważ 1 mol. AgNO_3 odpowiada 1 mol. CNSK t j. 170 cz. AgNO_3 odpowiada 97 cz. CNSK , przeto z ilości *cc* AgNO_3 i ilości *cc* użytego CNSK można obliczyć ilość rzeczywistą CNSK .

Wątroba siarczana, K_2S_x .

§. 32. Wątroba siarczana otrzymuje się przez ogrzewanie potażu z siarką, przyczem mogą zachodzić reakcje:



Zatem może ona przedstawiać mieszaninę wielosiarczoków, podsiarczynów i siarkanów, gdyż $K_2S_2O_3$ może ulegać dalej rozkładowi według np. wzoru:



Może w wątrobie siarczanej występować część nierozłożonego CO_3K_2 i S. Przy badaniu potrzeba zatem oznaczać w wątrobie ilość siarki, ilość $S_2O_3H_2$, SO_4K_2 i CO_3K_2 .

1. Oznaczenie wolnej siarki: odważoną próbkę wątroby siarczanej rozpuszcza się w 50 razy większej ilości wody, przepuszcza przez filtr, a na filtrze zostający osad wolnej siarki wymywa dobrze ciepłą wodą, suszy i stapia z 12 cz. mieszaniny z 4 cz. ClO_3K + 6 cz. CO_3Na_2 + 2 cz. NaCl, stop rozpuszcza się w wodzie, zakwasza HCl i w roztworze tym oznacza siarkę według §. 15. 7. i oblicza na wolną siarkę.

2. Oznaczenie siarki w siarkanach: filtrat klarowny od §. 32. 1. kluci się z świeżo strąconym CO_3Cd przez kilka minut, osad zbiera na filtrze, dobrze wymywa, w powstałym CdS oznacza S przez stopienie z tą samą mieszaniną z §. 32. 1. i oznacza tę ilość siarki według §. 15. 7. która była w wątrobie w postaci wielosiarczoków.

3. Oznaczenie $S_2O_3Na_2$: jedną część wiadomą filtratu od §. 32. 2., po oddzieleniu CdS zadaje się dość znaczną ilością CO_3NaH , dodaje roztworu krochmalu i za pomocą mianowanego roztworu jodu oznacza $S_2O_3Na_2$ według §. 15. 8.

4. Oznaczenie SO_4H_2 : drugą wiadomą część filtratu z §. 32. 2. zakwasza się HCl i gotuje tak długo, aż wydzielona siarka dobrze się zbije razem; poczem płyn się filtruje, osad siarki wymywa gorącą wodą i w filtracie oznacza się SO_4H_2 według §. 15. 7.

5. Oznaczenie ogólnej ilości siarki: odważoną próbkę wątroby siarczanej stapia się odrazu z powyższą z §. 32. 1. mię-

szaniną utleniającą, stop wyciąga wodą i HCl — i w roztworze oznacza SO_4H_2 według §. 15. 7. a całkowity rezultat przelicza na S.

6. Oznaczenie K_2O prowadzi się w tym celu, aby można sobie zdać sprawę, jaki siarczek w wątrobie głównie występuje: czy K_2S , czy K_2S_2 , czy K_2S_3 , K_2S_4 , czy K_2S_5 . Jeżeli bowiem oznaczymy poprzednie ilości siarki w postaci wolnej siarki, w postaci $\text{S}_2\text{O}_3\text{K}_2$, SO_4K_2 , także ilość CO_3K_2 , wtedy oznaczenie ilości K_2O może nam dać do pewnego stopnia odpowiedź, z którym z przytoczonych siarczków mamy do czynienia, bardzo często bowiem zdarzyć się może; iż znaleziona ilość K_2O zgodzi się odrazu z pozostałą ilością siarki, wtedy jest pewność, iż mamy do czynienia z jednym tylko siarczkiem — w razie niezgodności występować będzie mieszanina siarczków. Dla oznaczenia K_2O stapia się wątrobę w otwartym tyglu porcelanowym, od czasu do czasu dorzuca NO_3Am i po wypaleniu i wydzieleniu siarki, waży pozostałą resztę SO_4K_2 , a z niej oblicza ilość K_2O .

Można też wątrobę siarczaną zadawać mocnym alkoholem, wtedy rozpuszczą się siarczki, a $\text{S}_2\text{O}_3\text{K}_2$, SO_4K_2 pozostaną nierozpuszczone. W podparowanym do suchości filtracie alkoholowym można znów oznaczyć K_2O , jako SO_4K_2 .

Saletra potasowa, NO_3K .

§. 33. Saletra, idąca do celów pirotechnicznych, musi być dokładnie badaną na obce zanieczyszczenia.

1. Oznaczenie wilgoci: większą ilość saletry np. 10 *gr* poddaje się suszeniu do stałej wagi przy 130—150°. Strata na wadze daje ilość wody hygroskopijnej.

2. Oznaczenie ciał nierozpuszczalnych w wodzie: większą ilość saletry np. 500 *gr* rozpuszcza się w letniej wodzie, w większej zlewce i pod przykryciem daje stać przez kilka dni w ciepłym miejscu, przez co ciała nierozpuszczalne opadną na dno. Ciała organiczne utworzą na powierzchni płynu szarą powłokę. Ciała te można zebrać na filtry, wysuszyć i zważyć. Ciała mineralne, na dnie osiadłe, zbiera się na filtry, wymywa letnią wodą, suszy i również waży.

3. Oznaczenie MgO : rozpuszcza się 100 *gr* saletry w wodzie, zadaje amoniakiem i $\text{PO}_4\text{Na}_2\text{H}$ i pozostawia w ciepłym

miejsu na kilka dni. Z powstałym osadem postępuje się według §. 20. 5.

4. Oznaczenie Cl: waży się 200—300 gr saletry, rozpuszcza w wodzie, zadaje NO_3H , filtruje i w filtracie oznacza chlor według §. 15. 6. W saletrze, idącej do wyrobu prochu, do preparatów pirotechnicznych, powinny być tylko minimalne ilości chloru. Fabrykanci w tym razie np. gwarantują zawartość 2 cz. NaCl w 10000 cz. saletry t. j. około 0,01 % Cl. Chlor w saletrze może istnieć, jako KCl , NaCl , lub MgCl_2 . Szczególniej te dwa ostatnie związki są niepożądane, jako mocno przyciągające wilgoć.

Kwas solny, HCl .

§. 34. Jako produkt tani i mocny ma w przemyśle bardzo liczne zastosowania, już to w postaci soli, już też służy do otrzymywania wielu związków chlorowych, dalej jako produkt pomocniczy przy wielu fabrykacjach. Kwas ten rozpuszcza większość metali, rozpuszcza tlenki, dwutlenki, węglany, wydziela ze związków CO_2 , SiO_2 , P_2O_5 , B_2O_3 , a nawet w pewnych warunkach i SO_3 .

Kwas solny jest produktem ubocznym przy wyrobie sody sposobem *Leblanca*, może być też otrzymywanym z MgCl_2 i CaCl_2 sposobem *Solvay-Pechiney'a*. Kwas fabryczny, spływający z wież, garnków lub bombonów, okazuje przy 15°C ciężar właściwy = 1,152—1,180 = 19—22° Bé = 30,2—35,7 % HCl . Specjalnie kwas solny, przeznaczony dla wyrobu chloru, bywa otrzymywany o cięż. wł. = 1,116—1,143 = 15—18° Bé = 23,1—28,4 % ClH .

§. 35. Gazowy HCl rozpuszcza się w H_2O do pewnych tylko granic i rozpuszczalność ta zmniejsza się z podniesieniem temperatury: przy 0° można otrzymać kwas 45%, a przy 23° kwas tylko 41,5%. Stężony HCl przy ogrzewaniu traci więcej HCl , niż wody, staje się słabszym, ciężar właściwy jego zmniejsza się aż do 1,101 = 20,17 % $\text{HCl} = \text{HCl} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; dalej ogrzewany wrze przy 110° bez zmiany w swym składzie. Kwas solny słaby przy ogrzewaniu traci więcej wody, niż HCl i po pewnym czasie ogrzewania znów się dochodzi do związku $\text{HCl} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, wrzącego dalej przy 110° bez zmiany składu. Jeżeli przez kwas solny prze-

puszczać suche powietrze, będzie porywanym HCl i kwas coraz bardziej będzie stawał się słabszym; pozostanie kwas, którego stężenie jest zależnem od temperatury, przy której powietrze przepuszczamy np.:

10° 20° 30° 40° 50° 60° 70° 80° 90° 100°
24,7 24,4 24,1 23,8 23,4 23,0 22,6 22,0 21,4 20,7 % HCl.

W tym razie okazuje się, iż kwas wrzący przy pewnem ciśnieniu, przy stałej zatem temperaturze, ma ten sam skład, co i kwas otrzymany po przepuszczaniu powietrza przy tejże temperaturze np. kwas wrzący przy 61–62° przy ciśnieniu 0,1 m ma 22,8 % HCl, a kwas otrzymany po przepuszczeniu powietrza przy 62° okazuje 22,9 % HCl.

Stężony HCl traci na powietrzu HCl, dopóki nie okaże przy 15° C ciężaru właściwego = 1,128 = 25,2 % HCl = HCl · 6 H₂O. Kwas tego składu wrze już stałe przy 106°. Objętość kwasu solnego ze zmianą temperatury zmienia się według *Kremers'a* w następujący sposób:

t°	c. wł. = 1,0401	1,0704	1,1010	1,1330	1,1608
	% HCl = 8,9	16,6	25,5	35,8	46,6
0°	0,99557	0,99879	0,99221	0,99079	0,98982
19,5	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
40	1,00707	1,00781	1,00877	1,00990	1,01063
60	1,01588	1,01665	1,01794	1,01969	1,02108
80	1,02639	1,02676	1,02791	1,02986	—
100	1,03855	1,03801	1,03867	1,04059	—

Kwas zatem okazujący przy

19,5° C = 25,5 % HCl = 1,101 = 15° Bé,

okaże przy 40° C = 1,101 : 1,00781 = 1,092 = 12° Bé

60° C = 1,101 : 1,01665 = 1,082 = 11° Bé

80° C = 1,101 : 1,02676 = 1,072 = 10° Bé

100° C = 1,101 : 1,03867 = 1,060 = 8° Bé

§. 36. 1. Zawartość HCl w przybliżeniu może być oznaczoną areometrycznie, za pomocą areometru *Beaumé'go*. Kwas należy oziębić do 15° C i zmierzyć go areometrem, ze stopnia areometrycznego i tablicy IX. str. 68. odczytać zawartość kwasu, czyli procent HCl w 100 cz. wagowych badanego kwasu.

Przeliczenia według tablicy IX prowadzi się łatwo np. kwas o 22° Bè przy 15°C według tej tablicy zawiera w 100 cz. wagowych 35,7 cz. HCl, mamy przeliczyć, ile 100 cz. wagowych kwasu o 10° Bè = 15 % HCl zawierają w sobie kwasu o 22° Bè. Z proporecy

$$35,7 - 22^\circ \text{Bè} - 100$$

$$15 - 22^\circ - x$$

znajdujemy: $x : 100 = 15 : 35,7$

$$x = 42 \text{ cz. kwasu o } 22^\circ \text{ Bè.}$$

IX. Tablica procentowości, HCl

przy 15°C w odniesieniu do próżni, według *Lunge'go*
i *Marchlewskiego*.

Ciężar właściwy	stopnie Beau- mého	100 cz. wagowych zawierają czystego kwasu w procentach					
		HCl	kwasu 18°	kwasu 19°	kwasu 20°	kwasu 21°	kwasu 22°
1,005	0,7	1,15	4,08	3,84	3,58	3,42	3,25
1,010	1,4	2,14	7,60	7,14	6,66	6,36	6,04
1,020	2,7	4,13	14,67	13,79	12,86	12,27	11,67
1,030	4,1	6,15	21,85	20,53	19,16	18,27	17,38
1,040	5,4	8,16	28,99	27,24	25,42	24,25	23,06
1,050	6,7	10,17	36,14	33,95	31,68	30,22	28,74
1,060	8,0	12,19	43,32	40,70	37,97	36,23	34,44
1,070	9,4	14,17	50,35	47,31	44,14	42,11	40,04
1,080	10,6	16,15	57,39	53,92	50,31	47,99	45,63
1,090	11,9	18,11	64,35	60,47	56,41	53,82	51,17
1,100	13,0	20,01	71,11	66,81	62,33	59,46	56,54
1,110	14,2	21,92	77,89	73,19	68,28	65,14	61,94
1,120	15,4	23,82	84,64	79,53	74,20	70,79	67,31
1,130	16,5	25,75	91,50	85,97	80,21	76,52	72,76
1,145	18,0	28,14	100,00	93,95	87,66	83,62	79,51
1,152	19,0	29,95	106,43	100,00	93,30	89,01	84,63
1,163	20,0	32,10	114,07	107,17	100,00	95,39	90,70
1,171	21,0	33,65	119,58	112,35	104,82	100,00	95,09
1,180	22,0	35,39	125,76	118,16	110,24	105,17	100,00
1,190	23,0	37,23	132,30	124,30	115,98	110,63	105,20
1,200	24,0	39,11	138,98	130,58	121,84	116,22	110,51

2. W Anglii do oznaczania wartości kwasu solnego używanym jest areometr *Twaddel'a*, specjalnie nadający się do ba-

danania tego kwasu, gdyż jego skala pozwala odczytywać różnice 0,005 i w granicach zwykłego stężenia kwasu areometr ten podaje dokładnie zawartość w procentach HCl.

2. Jeżeli piknometrem oznaczymy ciężar właściwy przy 15°C to z tablicy IX również możemy znaleźć zawartość HCl w badanym kwasie solnym, przyczem w przybliżeniu przyjąć można, że dziesiętne cyfry ciężaru właściwego, podzielone przez 51, dają zawartość HCl; np. dla ciężaru właściwego = 1,171 mamy $171 : 51 = 33,5$, a tablica IX podaje 33,65 HCl.

4. Dokładnie zawartość HCl w kwasie solnym można oznaczyć mianowaniem normalnym NH_4OH , NaOH lub KOH przy użyciu lakmusu, jako indykatora, lub fenolftaleiny. Jeżeli do oznaczenia wzięto a gr lub $m^{\text{cc}} \times c$ wł. = a' gr kwasu badanego i na to zużyto z^{cc} normalnego NH_4OH , wtedy znajdziemy w a lub a' gr wziętego kwasu solnego = $0,0365 \times z^{\text{cc}}$ gr HCl, albo w procentach = $\frac{3,65.z}{a} = \frac{3,65.z}{a'}$ gr HCl.

5. Z mocnym dymiącym HCl, przy oznaczaniu zawartości HCl należy postępować w taki sposób: oziębić badany kwas znacznie niżej od temperatury pokojowej, takiego kwasu wprowadzić 0,3—0,5 gr do cienkościennej kuleczki szklanej, zważonej i ogrzanej nad płomykiem dla rozrzedzenia w niej powietrza, kulkę zatopić i zważyć. Następnie kulkę przenieść do kolbki z wodą, rozbić i mianować, jak w §. 36. 4.

§. 37. 1. Rozcieńczanie kwasu solnego. Z kwasu solnego, okazującego przy $15^{\circ}\text{C} = 1,180 = 22^{\circ}\text{Bé} = 35,7\%$ HCl mamy otrzymać litr kwasu solnego, zawierającego 20% HCl t. j. okazującego c. wł. = 1,100 = 13°Bé . Ile tego mocnego kwasu należy użyć? Wiemy, że 100^{cc} kwasu 35,7% przy 15°C waży = $100 \times 1,180 = 118$ gr, a 100^{cc} kwasu 20% będzie ważyć = $100 \times 1,100 = 110$ gr, czyli 1 litr = 1000^{cc} tego kwasu ma zawierać 200 gr HCl i 900 gr wody. Obliczamy:

$$35,7 : 200 = 118 : x, \text{ z kąd } x = 661 \text{ gr kwasu } 35,7\% \text{ HCl}$$

albo, licząc na centymetry sześciennie mieć będziemy:

$$x' : 100 = 661 : 118, \text{ z kąd } x' = 560,2^{\text{cc}} \text{ kwasu } 35,7\% \text{ HCl}$$

Zatem 1 litr mieszaniny będzie zawierał: 560,2^{cc} kwasu mocnego o 35,7% HCl i $1000 - 560,2 = 439,8^{\text{cc}}$ wody, gdyż $661 + 439,8 = 1100,8 = 1,1008 = 13^{\circ}\text{Bé}$ i gdyż dalej z proporcji

$118:661=82,3(118-35,7):x''$ mamy $x''=461\text{ gr}$, a znów
 $461+439,8=900,8\text{ gr}$ wody.

2. Mamy 500^{cc} kwasu solnego $35,7\%$, jaką ilością wody trzeba go rozcieńczyć, aby otrzymać HCl o 20% ? Kwas $35,7\%$ okazuje przy 15°C ciężar właściwy $=1,18$, a kwas $20\%=1,10$, zatem ilość wody, potrzebną na 500^{cc} kwasu $35,7\%$ znajdziemy z proporcji: $(110-100):118-110=500:x$, czyli

$$x\text{H}_2\text{O}=500\frac{118-110}{110-100}=400^{\text{cc}}$$

Otrzymujemy $500+400=900^{\text{cc}}$ mieszaniny, w której według powyższego będzie $118\times 5=590\text{ gr}$ stężonego o $35,7\%$ kwasu solnego i 400 gr wody $=990\text{ gr}$ kwasu rozcieńczonego. Że zaś 500^{cc} kwasu $35,7\%=118\times 5=590\text{ gr}$, a w nich jest $=\frac{35,7\times 590}{100}=210,6\text{ gr}$ HCl gazowego, przeto mamy:

$$990:100=210,6:x, \text{zkaż } x=21,2\% \text{ HCl}$$

zamiast zamierzonego 20% kwasu.

3. Tenże sam wzór może służyć do rozcieńczenia kwasu solnego o danym ciężarze właściwym do ciężarn właściwego szukanego, a mniejszego. Mamy np. z kwasu $1,18$ otrzymać kwas solny $1,10$, wtedy na każdych 200^{cc} kwasu $1,18$ trzeba użyć wody:

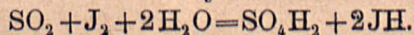
$$\text{H}_2\text{O}=\frac{200(118-110)}{110-100}=160^{\text{cc}} \text{ wody}$$

gdyż $2\times 118=236\text{ gr}$, a $236+160=396\text{ gr}$ kwasu. Dalej mamy $200+160=360^{\text{cc}}$ kwasu; zatem kwas otrzymany będzie posiadał ciężar właściwy $=390:360=1,08=1,1$.

§. 38. Zanieczyszczenia kwasu solnego. Kwas solny czyisty jest płynem bezbarwnym, kwas zaś żółty może być zanieczyszczonym Fe_2Cl_6 , Cl, albo ciałami organicznymi. Fe_2Cl_6 można wykryć po powstawaniu czarnego osadu, gdy do rozcieńczonego HCl dodamy SAM_2 . Ilościowo można oznaczyć Fe_2Cl_6 , strącając znaną ilość kwasu solnego NH_4OH , wtedy powstaje $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$ z którym się postępuje według §. 20. 3. Chlor wolny często znajduje się w kwasie solnym, szczególnie wtedy, gdy użyty do wyrobu kwasu solnego SO_4H_2 zawierał w sobie NO_2H ; wykryć można wolny chlor za pomocą roztworu JK z krochmalem. W tym jednak razie JK powinien być wolnym od

JO_3K t. j. sam, po zakwaszeniu czystym HCl lub SO_4H_2 nie powinien żółknąć od wydzielonego jodu z JO_3K . Podobnie jak Cl , może kwas solny zawierać *brom* i *jod*, gdy te były obecne w soli, użytej do wyrobu HCl . Dla ich wykrycia rozcieńczony kwas solny zadaje się wodą chlorową i kluci z chloroformem, wtedy chloroform od bromu zabarwi się na kolor żółty, a od jodu na kolor fioletowo-czerwony. Dalej kwas solny może być zanieczyszczonym SO_2 , SO_4H_2 , As , na które też dany kwas badać należy.

Bezwodnik SO_2 może pochodzić z SO_2 , zawartego w SO_4H_2 , albo z działania SO_4H_2 na Fe , albo z redukcji SO_4H_2 przez ciała organiczne. Siarkowodór w kwasie solnym, zawierającym SO_2 , wolnym jednak od chloru, bromu, jodu i Fe_2Cl_6 , sprawia białe zamącenie od wydzielonej siarki; SnCl_2 wobec SO_2 daje żółty osad SnS_2 . Dla wykrycia SO_4H_2 należy większą część kwasu solnego odparować, albo zobojetnić i następnie próbować BaCl_2 . Białą męć, lub osad, wskaże obecność SO_4H_2 . Tym sposobem można ilościowo oznaczyć SO_4H_2 według §. 15. 7. Kwasu solnego, zawierającego SO_4H_2 , nie można absolutnie używać w cukrowniach do odżywiania spodium. *Arsen* często znajduje się w kwasie solnym w postaci AsCl_3 , pochodzi z SO_4H_2 , albo z samych pirytów, używanych do wyrobu SO_4H_2 , albo z ołowiu komór, w których się otrzymuje SO_4H_2 . Niekiedy znajdują się dość znaczne ilości arsenu w surowym HCl np. raz znaleziono $6,91 \text{ gr As}_2\text{O}_3 = 5,18 \text{ gr As}$ w litrze surowego kwasu solnego. Wykryć arsen można: 1) w przyrządzie *Marsha* 2) czernieniem blaszki Cu , oblanej HCl , zawierającym As , 3) za pomocą SnCl_2 , wtedy powstaje brunatny osad. Arsen, przy równoczesnej obecności SO_2 , można wykryć w następujący sposób: do kwasu solnego dodaje się roztworu jodu, jeżeli się ten roztwór odbarwi, wtedy może być obecnym albo SO_2 , albo As_2O_3 . W tym razie dodaje się nadmiar roztworu jodowego, przelewa płyn do epruwetki, rzuca kawałek cynku i zatyka epruwetkę wolno korkiem, do którego przyczepiono skrawek bibuły, zwilżonej AgNO_3 . Wobec arsenu bibuła ciemnieje. Gdy bibuła nie czernieje, wtedy kwas bada się jeszcze raz na obecność SO_2 : najpierw strąca się SO_4H_2 nadmiarem BaCl_2 , do filtratu dodaje roztworu jodu do zabarwienia, wtedy w obecności SO_2 powstanie drugi raz osad SO_4Ba , gdyż zachodzi tu reakcja:



Kwas azotowy, NO_3H .

§. 39. 1. Kwas azotowy ma bardzo obszerne zastosowanie w przemyśle; służy do otrzymywania barwników ze smoły węglą kamiennego, nitrogliceryny, bawełny strzelniczej, kwasu SO_4H_2 , AgNO_3 — używanego w wielkich ilościach w fotografii, do otrzymywania azotanów Pb, Fe, Al — używanych przy drukowaniu perkalików, w farbiernictwie, azotanu Ba, Sr — używanych w pirotechnice i t.d. Kwas NO_3H rozpuszcza węglany, tlenki i same metale; przy działaniu NO_3H na metale najpierw zachodzi utlenienie metalu i redukcya kwasu NO_3H zależnie od temperatury i stężenia na NO_2 , N_2O_3 , NO , N_2O , N lub NH_3 ; kwas NO_3H utlenia C, S, Ph, i różne ciała organiczne: terpentyna zapala się od mocnego NO_3H ; słoma, trociny drzewne zapalają się; celuloza daje nitrocelulozę, związki węgla dają z NO_3H nitrozwiazki.

2. Kwas NO_3H otrzymuje się działaniem mocnego SO_4H_2 na saletrę NO_3K lub NO_3Na ; przyczem destyluje płynny NO_3H rozmaicie stężony, zależnie od pierwotnego stanu NO_3Na i SO_4H_2 . Przy użyciu słabszego SO_4H_2 otrzymuje się NO_3H słabszy, przy użyciu SO_4H_2 mocnego, otrzymujemy mocny NO_3H . Mocny kwas NO_3H do rozmaitych celów technicznych rozcieńcza się wodą. Jeżeli stężony NO_3H mieszać z wodą, następuje rozgrzewanie i *zagęszczenie* masy. Najsilniejsze zagęszczanie występuje wtedy, gdy na 1 mol. NO_3H wypada 3 mol. wody ($\text{NO}_3\text{H} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Załączona na str. 75. część tablicy *Lunge & Reya* wskazuje ciężary właściwe przy $\frac{15^0}{4^0}$, stopnie Beaumého, stopnie Twaddela i procenty kwasu N_2O_5 , NO_3H , kwasu 36^0 , 40^0 i $48 \cdot 5^0$ Bé.

3. Jeżeli czysty 100 % kwas NO_3H ogrzewać, wtedy zaczyna on wrzeć przy 86^0 , barwi się na kolor ciemnożółty, przytem część kwasu rozkłada się według wzoru: $2\text{NO}_3\text{H} = 2\text{NO}_2 + \text{O} + \text{H}_2\text{O}$. Jeżeli oddestyluje około $\frac{3}{4}$ kwasu, wtedy reszta staje się bezbarwną, ale zawierać będzie tylko 95,8% NO_3H . Jeżeli tę resztę destylować dalej, będzie się punkt wrzenia stopniowo podnosić, będzie destylować kwas mocniejszy, a reszta będzie coraz słabszą, dopóki nie dojdzie się do kwasu 68%, wrzącego przy ciśnieniu 760mm bez rozkładu przy $120,5^0$ i okazującego c. wł. = 1,414 przy 15^0 . Ten sam kwas 68% otrzymać można

destylacją kwasu słabszego np. 30⁰/₁₀₀, jeżeli go destylować otrzymamy kwas coraz mocniejszy, wreszcie kwas 68⁰/₁₀₀. Jeżeli kwas NO₃H, okazujący 68⁰/₁₀₀, destylować pod zmniejszonym lub zwiększonym ciśnieniem, wtedy zmienia się jego procentowość, lecz nieznacznie.

Jeżeli przez wodny NO₃H przepuszczać strumień suchego powietrza, wtedy zależnie od stężenia kwasu i temperatury, będzie porywanym słabszy lub mocniejszy kwas, aż w końcu otrzyma się resztkę, która już nie zmienia swego składu. Pozostały kwas, jeżeli przepuszczano powietrze

przy 100 ⁰	okazuje	66,2 %	NO ₃ H
60	"	64,5	"
15	"	64,0	"

Jeżeli kwas 68⁰/₁₀₀ destylować z mocnym SO₄H₂ (1:4) to otrzymamy kwas NO₃H prawie 100⁰/₁₀₀, lecz zabarwiony NO₂, a jeżeli przez destylat przepuszczać suche powietrze można większą część NO₂ usunąć.

4. Ciężary właściwe d i temperatury wrzenia t^0 kwasów azotowych okazują następujące liczby np.:

d	1,52	1,50	1,45	1,42	1,40	1,35	1,30	1,20	1,15
t^0	86	99	115	123	119	117	113	108	104

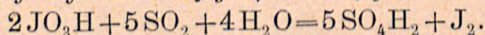
Temperatury wrzenia oznaczają tu początek wrzenia kwasów, poczem ciężary właściwe i temperatury wrzenia zmieniają się w myśl powyżej podanych faktów.

5. W handlu istnieją następujące gatunki kwasu azotowego:

1. Kwas surowy słaby z 55 - 60⁰/₁₀₀ NO₃H; $d=1,35-1,38$; 40⁰ Bé
2. Kwas surowy mocny z 65 - 70⁰/₁₀₀ NO₃H; $d=1,40-1,42$; 43⁰ Bé
3. Kwas czysty z 30⁰/₁₀₀ NO₃H; $d=1,185$; Bé=22⁰
4. Kwas dymiący, czerwony NO₃H. x NO₂; $d=1,50-1,55$; do 8⁰/₁₀₀ NO₂
5. Kwas dymiący, jasny NO₃H. x NO₂; $d=1,48-1,515$; 1,5-2⁰/₁₀₀ NO₂
6. Kwas czysty mocny, otrzymywany z kwasu $d=1,42=43^0$ Bé przez powtórnią destylację z naczyń szklanych.

6. Zwyczajny kwas handlowy okazuje $d=1,35-1,41$ i jest mniej lub więcej zabarwionym; kwas ten, podobnie jak i kwas dymiący, zawiera prawie zawsze Cl i jod w postaci JO₃H, pochodzący z NaNO₃; prócz tego zawiera NO₂, Fe₂O₃, SO₄H₂ lub NaNO₃. Dla oczyszczenia kwasu od tych domieszek potrzeba

go destylować z naczyń szklanych; wtedy Cl i NO₂ destylują z początku i uchodzą, a gdy kwas destylujący przestanie zawierać Cl, wtedy odmienia się odbieralnik i destyluje aż do nieznacznej pozostałości; w reszcie tej będzie: JO₃H, SO₄H₂, SO₄Na₂ NaNO₃, Fe₂O₃, a destylat będzie czystym. Powyższe zanieczyszczenia można wykryć sposobami podanymi przy HCl §. 38. Dla wykrycia JO₃H zobojętnia się nadmiar NO₃H czystym NaOH, zakwasza HCl, dodaje krochmalu, następnie roztworu SO₂ lub SO₃Na₂, wtedy wydziela się jod, barwiący krochmal:



7. **Zawartość NO₃H** w wodnym roztworze można w przybliżeniu ocenić za pomocą areometru Beaumého, ciężaru właściwego, lub mianowaniem normalnymi roztworami NH₄OH, NaOH, KOH. których 1^{cc} = 0,063 gr NO₃H. Kwas azotowy dymiący, by w czasie analizy nie zmieniał swego składu, należy dobrze oziębic, wprowadzić do kulki, zatopić, zważyć i następnie kulkę rozbić w naczyniu z wodą i mianować normalnymi alkaliami. Badanie kwasu azotowego, zawierającego tlenki azotu podano w §. 10. i w §. 40. przy badaniu SO₄H₂ na zanieczyszczenia.

8. **Wykrycie NO₃H**: w wodnym roztworze dodaje się do roztworu Cu i ogrzewa, wtedy wobec NO₃H, wydzielają się brunatne pary NO₂; dla wykazania obecności azotanów, trzeba prócz miedzi dodać stężonego SO₄H₂ i ogrzewać, wtedy znów się ukazą brunatne pary NO₂. Dla wykazania NO₃H, lub soli NO₃M w słabych roztworach, dodaje się mocnego stężonego roztworu SO₄Fe, dolewa po ścianie ostrożnie mocnego SO₄H₂, aby powstały dwie warstwy, wtedy na miejscu zetknięcia powstaje w obecności NO₃H brunatny pierścień związku FeSO₄ z NO. Czującym odczynnikiem na NO₃H, lub sole NO₃M, jest anilina: 10 kropli aniliny rozpuszcza się w 50^{cc} słabego 15 % SO₄H₂ i 0,5^{cc} tego roztworu daje na szkiełko zegarkowe, dodaje 1^{cc} stężonego SO₄H₂, następnie do brzegu powyższego płynu przytyka się pałeczkę szklaną, zmoczoną badanym na NO₃H roztworem. Występują czerwone smugi, a z czasem cały płyn barwi się na kolor różowo-czerwony, przy większych ilościach NO₃H – na kolor brunatnoczerwony. Jeszcze czulszą jest reakcja z brucyną: jeżeli do kropelki roztworu 1 cz. NO₃H w 100.000 cz. wody dodać 1–2 krople roztworu siarkanu brucyny i kilka kropli stężonego SO₄H₂ występuje wyraźne czerwone zabarwienie.

X. Tablica procentowości kwasu azotowego, NO_3H

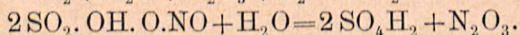
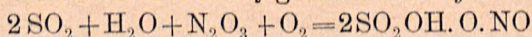
Według *Lunge* i *Rey'a* przy $\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}}$ w odniesieniu do próżni.

C. wł. przy $\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}}$ w próżni	stopnie Be-aunego	stopnie Twaddela	100 cz. wagowych zawierają					1 litr zawiera kilogramów				
			N_2O_5	NO_3H	kwasu 36° Be	kwasu 40° Be	kwasu $48,5^{\circ}$ Be	N_2O_5	NO_3H	kwasu 36° Be	kwasu 40° Be	kwasu $48,5^{\circ}$ Be
1,050	6,7	10	7,71	8,99	17,03	14,52	9,22	0,089	0,094	0,178	0,152	0,096
1,060	8,0	12	9,15	10,68	20,23	17,25	10,95	0,097	0,113	0,214	0,182	0,116
1,070	9,4	14	10,57	12,33	23,35	19,91	12,65	0,113	0,132	0,250	0,213	0,135
1,080	10,6	16	11,96	13,95	26,42	22,53	14,31	0,129	0,151	0,286	0,224	0,155
1,090	11,9	18	13,31	15,53	29,41	25,08	15,93	0,145	0,169	0,320	0,273	0,173
1,100	13,0	20	14,67	17,11	32,41	27,63	17,55	0,161	0,188	0,356	0,304	0,193
1,110	14,2	22	16,00	18,67	35,36	30,15	19,15	0,177	0,207	0,392	0,335	0,212
1,120	15,4	24	17,34	20,23	38,31	32,67	20,75	0,195	0,227	0,430	0,366	0,233
1,130	16,5	26	18,66	21,77	41,23	35,16	22,33	0,211	0,246	0,466	0,397	0,252
1,140	17,7	28	19,98	23,31	44,15	37,65	23,91	0,228	0,266	0,504	0,430	0,273
1,150	18,8	30	21,29	24,84	47,05	40,12	25,48	0,245	0,286	0,542	0,462	0,293
1,160	19,8	32	22,90	26,36	49,92	42,57	27,04	0,262	0,30	0,580	0,494	0,314
1,170	20,9	34	23,90	27,88	52,80	45,03	28,59	0,279	0,326	0,617	0,526	0,334
1,180	22,0	36	25,18	29,38	55,64	47,45	30,13	0,297	0,347	0,657	0,560	0,356
1,190	23,0	38	26,47	30,88	58,49	49,87	31,67	0,315	0,367	0,695	0,593	0,376
1,200	24,0	40	27,74	32,36	61,29	52,26	33,19	0,333	0,388	0,735	0,627	0,398
1,210	25,0	42	28,99	33,82	64,05	54,21	34,69	0,351	0,409	0,775	0,661	0,419
1,220	26,0	44	30,24	35,28	66,82	56,16	36,18	0,369	0,430	0,815	0,695	0,441
1,230	26,9	46	31,53	36,78	69,66	59,13	37,72	0,387	0,452	0,856	0,730	0,466
1,240	27,9	48	32,82	38,29	72,52	61,84	39,27	0,407	0,475	0,900	0,767	0,487
1,250	28,8	50	34,13	39,82	75,42	64,31	40,84	0,427	0,498	0,943	0,804	0,511
1,260	29,7	52	35,44	41,34	78,30	66,76	42,40	0,447	0,521	0,987	0,841	0,534
1,270	30,6	54	36,75	42,87	81,20	69,23	43,97	0,467	0,544	1,031	0,879	0,558
1,280	31,5	56	38,07	44,41	84,11	71,72	45,55	0,487	0,568	1,077	0,918	0,583
1,290	32,4	58	39,39	45,95	87,03	74,21	47,13	0,508	0,593	1,123	0,957	0,608
1,300	33,3	60	40,71	47,49	89,94	76,70	48,71	0,529	0,617	1,169	0,997	0,633
1,310	34,2	62	42,06	49,07	92,94	79,25	50,33	0,551	0,643	1,218	1,038	0,659
1,320	35,0	64	43,47	50,71	96,05	81,90	52,01	0,573	0,669	1,268	1,080	0,686
1,330	35,8	66	44,89	52,37	99,19	84,58	53,71	0,597	0,697	1,320	1,126	0,715
1,340	36,6	68	46,35	54,07	102,41	87,32	55,46	0,621	0,725	1,373	1,171	0,744
1,350	37,4	70	47,82	55,79	105,67	90,10	57,22	0,645	0,753	1,427	1,216	0,772
1,360	38,2	72	49,35	57,57	109,03	92,97	59,05	0,671	0,783	1,483	1,265	0,803
1,370	39,0	74	50,91	59,39	112,48	95,91	60,91	0,698	0,814	1,543	1,314	0,835
1,380	39,8	76	52,52	61,27	116,04	98,95	62,84	0,725	0,846	1,603	1,366	0,868
1,390	40,5	78	54,20	63,23	119,75	102,12	64,85	0,753	0,879	1,665	1,420	0,902
1,400	41,2	80	55,97	65,30	123,67	105,46	66,97	0,783	0,914	1,731	1,476	0,937
1,410	42,0	82	57,86	67,50	127,84	109,01	69,23	0,816	0,952	1,803	1,537	0,976
1,420	42,7	84	59,83	69,80	132,19	112,73	71,59	0,849	0,991	1,877	1,600	1,016
1,430	43,4	86	61,86	72,17	136,68	116,55	74,02	0,885	1,032	1,955	1,667	1,058
1,440	44,1	88	64,01	74,68	141,44	120,61	76,59	0,921	1,075	2,037	1,736	1,103
1,450	44,8	90	66,24	77,28	146,36	124,81	79,26	0,961	1,121	2,123	1,810	1,150
1,460	45,4	92	68,56	79,98	151,47	129,17	82,03	1,001	1,168	2,212	1,886	1,198
1,470	46,1	94	71,06	82,90	157,00	133,88	85,03	1,045	1,219	2,309	1,969	1,250
1,480	46,8	96	73,76	86,05	162,97	138,97	88,26	1,092	1,274	2,413	2,058	1,307
1,490	47,4	98	76,80	89,60	169,69	144,70	91,90	1,144	1,335	2,528	2,156	1,369
1,500	48,1	100	80,65	94,09	178,19	151,96	96,50	1,210	1,411	2,672	2,278	1,447
1,510	48,7	102	84,09	98,10	185,79	158,43	100,62	1,270	1,481	2,805	2,392	2,519
1,520	49,4	104	85,44	99,67	188,77	160,97	102,23	1,299	1,515	2,869	2,447	1,554

Kwas siarkowy, SO_4H_2 .

§. 40. 1. Kwas siarkowy jest jednym z najważniejszych kwasów, mającym obszerne zastosowanie w przemyśle chemicznym; służy on do otrzymywania innych kwasów: CO_2 , HCl , NO_3H itd., do otrzymywania siarkanów, sulfozwiązków, do czyszczenia olejów roślinnych i mineralnych; nafty, ozokierytu itd. itd. To też użycie samo jest znacznem, wyrób kwasu siarkowego prowadzi się na wielką skalę, a z wyrobem SO_4H_2 wiąże się wiele innych fabrykacyj.

2. Wyrób kwasu SO_4H_2 prowadzi się w złożonym aparacie, którego głównymi częściami są: piece pirytowe, rzadziej piece dla siarki, wieża Głowera, komory ołowiowe i wieża Gay-Lussaca; w komorach zachodzą głównie reakcje:



W komorach powstaje i zostaje SO_4H_2 t. zw. kwas *komorowy* = 1,50—1,75 = 50—60° Be = 63—78% SO_4H_2 ; w wieży Gay-Lussaca N_2O_3 i inne tlenki azotu zostają zatrzymywane przez spływający SO_4H_2 , o stężeniu 60—62° Be = 78—82% SO_4H_2 tworzy się tam *nitroza* §. 10., a w wieży Głowera ciepłem SO_2 , dopływającego z pieców pirytowych, osiąga się denitrifikację nitrozy tj. zostają wydzielone z niej tlenki azotu, nieco wody i sam SO_4H_2 podgęszcza się znacznie do 60—62° Bé. Przez wieżę Głowera przechodzi i kwas komorowy, a dalsze podgęszczanie prowadzi w oddzielnych aparatach przez destylację, przez co otrzymuje się kwas mocny, zwany *angielskim*, okazujący do 66° Bé = 1,82—1,84 = 95—100% SO_4H_2 . Jeżeli się wyrabia tylko sam kwas komorowy, wieża Głowera odpada.

3. Kwas SO_4H_2 handlowy ma zawsze w sobie mniej lub więcej wody, gdyż fabrycznie nie może być dokładnie stężonym i gdyż z powietrza chętnie chłonie wodę; handlowy kwas jest zanieczyszczony SO_4Pb , SO_4Se , As , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, SO_4Tl_2 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, CaSO_4 , Na_2SO_4 , SO_4K_2 , SO_4Am_2 ; rzadziej kwas SO_4H_2 może zawierać CuSO_4 , SO_4Zn itd.; dalej SO_4H_2 może zawierać w sobie HCl , gdy użyta do wyrobu saletra zawierała NaCl , — FH , SO_2 , a prawie każdy kwas siarkowy zawiera w sobie tlenki azotu, od których w pewnych razach musi być specjalnie oczyszczonym.

Tal wykryć można przy pomocy spektroskopu; *arsen* próbą *Reinscha*: rozcieńcza się kwas badany mieszaniną z równych ilości wody i czystego, bez arsenu, HCl, zanurza się w roztwór czystą blaszkę Cu i słabo ogrzewa, wtedy blaszka w obecności arsenu pokryje się ciemnoszarą powłoką As_2Cu_5 ; jeżeli arsen występuje w postaci AsO_4H_3 , wtedy powłoka wystąpi dopiero po dłuższem ogrzewaniu. Znana na arsen próba *Marsha* tu nie może być zastosowaną, gdyż równoczesna obecność w SO_4H_2 związków SO_2 , NO_2H , NO_3H itd. znosi jej czułość. Inne *metale* wykrywają się zwykłymi sposobami analitycznymi.

Dla wykrycia *gazowych* zanieczyszczeń kwasu SO_4H_2 bierze *Warington* 1^k tego kwasu do naczynia, tak aby kwas zajął tylko $\frac{1}{2}$ naczynia, zamyka korkiem szklannym i mocno klucy, wtedy powietrze naczynia nasycy się gazami będącemi w SO_4H_2 i w to powietrze zanurza papierek krochmalowo-jodowy, który wykrywa SO_2 , i papierek napojony krochmalem i JK, który od tlenków azotu przybiera barwę niebieską. Tylko znaczny nadmiar SO_2 , może niszczyć niebieszczenie tego drugiego papierka; SH_2 działałby tak samo. Dla wykrycia SO_2 można do rozcieńczonego SO_4H_2 dolewać kroplami roztwór krochmalu, słabo zabarwiony jodem — odbarwienie wskaże obecność SO_2 ; albo też dodać do kwasu Zn lub Al, wtedy się zredukuje SO_2 na SH_2 , który można poznać po zapachu, papierkiem ołowiowym lub nitroprusidkiem sodu. Tlenki azotu można wykryć przez odbarwienie słabego roztworu indyga za ogrzaniem lub za pomocą roztworu SO_4Fe §. 39. 8. Czułą reakcyę na tlenki azotu daje dwufenylamina $NH(C_6H_5)_2$: niewielka jej ilość dodana do niezbyt mocnego SO_4H_2 barwi go wobec tlenków azotu na kolor wyraźny niebieski. Karbazol wobec śladów NO_3H i tlenków azotu daje stałe wyraźne zielone zabarwienie. Metadwinitrobenzol $C_6H_4(NO_2)_2$ wobec śladów NO_2H w słabych roztworach przechodzi w trójamidoazobenzol, barwiący roztwór na kolor wyraźny żółty. Kwas SO_4H_2 , zawierający NO_3H lub tlenki azotu, nie może być np. wcale używanym do czyszczenia nafty.

Z tlenków azotu $2NO = N_2O_2$ prawie nierozpuszcza się w SO_4H_2 : 100gr SO_4H_2 zależnie od ciężaru właściwego tego kwasu rozpuszcza według *Kolba*:

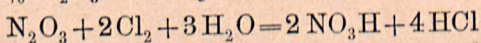
1,841	0 mgr N_2O_2
1,749—1,621	2—6 mgr "

1,426	0,017 gr N ₂ O ₂
1,327	0,02 gr "

Dwutlenek azotu $2\text{NO}_2 = \text{N}_2\text{O}_4$ występuje w komorach i kwasie siarkowym: z wodą zimną rozkłada się według równania: $2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{NO}_2\text{H} + \text{NO}_3\text{H}$, z wodą przy temperaturze pokojowej reaguje: $3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{NO} + \text{NO}_3\text{H}$. Dwutlenek azotu w powietrzu wilgotnem przybiera reakcyę kwasną, wskutek czego zwano go dawniej kwasem *podazotawym*. W rozcieńczonych roztworach kwasu SO_4H_2 zachowuje się tak, jak nitroza, to jest występuje jako NO_2H i NO_3H .

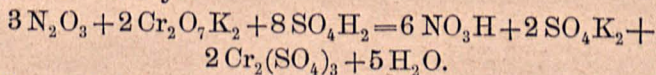
Kwas nitrozylosiarkowy, $\text{SO}_2\cdot\text{OH}\cdot\text{ONO}$, którego roztwór w SO_4H_2 daje *nitrozę*, przy rozcieńczaniu wodą rozkłada się tak, że $\frac{2}{3}$ jego azotu wydzielają się jako NO , $\frac{5}{8}$ jako NO_2H i $\frac{1}{8}$ jako NO_3H . Kwasy $\text{NO}_2\text{H} + \text{NO}_3\text{H}$ można razem oznaczyć, po uprzedniej zamianie NO_2H na NO_3H , za pomocą Cl , $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ lub MnO_4K na podstawie reakcyi: $6\text{FeCl}_2 + 2\text{NO}_3\text{H} + 6\text{HCl} = 3\text{Fe}_2\text{Cl}_6 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}$, do której bierzemy oznaczoną ilość FeCl_2 , a po reakcyi oznaczamy nadmiar FeCl_2 za pomocą MnO_4K ($15,82\text{ gr MnO}_4\text{K}$ w 1000^{cc} ; $1^{\text{cc MnO}_4\text{K}} = 0,028\text{ gr Fe} = 0,139\text{ gr FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O} = 0,009\text{ gr N}_2\text{O}_5 = 0,0105\text{ gr NO}_3\text{H} = 0,01417\text{ gr NaNO}_3 = 0,00633\text{ gr N}_2\text{O}_3$). Oznaczenie *samego* NO_2H można wykonać jednym z następujących sposobów:

4. *a. sposób angielski*: NO_2H utlenia się na NO_3H za pomocą wapna bielącego, przygotowanego tak, że $1^{\text{cc}} = 0,07\text{ gr Cl}$ czynnego; 10^{cc} tego wapna bielącego rozcieńcza się wodą prawie do litra w kolbie $1\frac{1}{2}$ -litrowej i z biurety, obejmującej $37,4^{\text{cc}}$ a podzielonej na 100^0 dolewa nitrozę i dobrze kluci, a gdy zapach chloru osłabnie, dolewa się kroplami roztworu indyga; koniec reakcyi będzie wtedy, gdy indygo przestanie się odbarwiać i wtedy 100 podzielone przez ilość zużytych stopni nitrozy da procent N_2O_3 np. zużyto 75^0 nitrozy, wtedy zawiera ona = $100:75 = 1,33\%$ N_2O_3 . Reakcyja tu zachodzi następująca:



zatem tu $76\text{ gr N}_2\text{O}_3$ odpowiada $4 \times 35,5 = 142\text{ gr Cl}$, a zatem $0,7\text{ gr Cl}$ odpowiadać będzie $= \frac{76 \times 0,7}{142} = 0,374\text{ gr N}_2\text{O}_3$ które muszą być zawarte w zużytych stopniach = kubikach nitrozy. Dla bardzo małych zawartości N_2O_3 sposób ten nie nadaje się.

b. *Sposób chromowy* polega na utlenieniu NO_2H na NO_3H za pomocą kwaśnego roztworu $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ i na oznaczeniu nadmiaru $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ za pomocą mianowanego roztworu FeSO_4 , a to na podstawie reakcji:



Bierze się 20^{cc} roztworu $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ (36,9 gr $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ w 1000^{cc}; 1^{cc} $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2 = 0,006$ gr $\text{O} = 0,01425$ gr $\text{N}_2\text{O}_3 = 0,031875$ gr NO_3Na) do kolbki na 100^{cc} i z wolna dodaje nitrozę z biurety, wtedy płyn staje się brunatnym, przechodzi w brunatnożółty, w brunatnozielony, jasnozielony, a w końcu niebieskozielony; przejście z żółtozielonego w niebieskozielony jest wyraźne i wskazuje na koniec reakcji. Jeżeli potem dodać jeszcze nitrozy, to ponad płynem będą się unosić brunatno-żółte pary.

c. *Sposób kameleonowy* podany przy nitrozie §. 10. 1. pozwala oznaczyć NO_2H w obecności NO_3H . Wszystkie te trzy sposoby nie dadzą się zastosować wtedy, gdy prócz N_2O_3 zawiera SO_4H_2 jeszcze inne ciała, łatwo ulegające utlenieniu, jak SO_2 , FeSO_4 , AsO_3H_3 , ciała organiczne itd. W tym razie należy zastosować sposób, podany przez *W. Crum'a*, a który *Lunge* użył do nitrometrów, i który podano przy azotynach i azotanach §. 9. str. 13.

5. Aby z nieczystego SO_4H_2 otrzymać *czysty*, trzeba go destylować z naczyń szklanych, $\frac{1}{3}$ destylatu oddzielić, zmienić odbieralnik i destylować aż do niewielkiej pozostałości. Dla zapobieżenia w czasie destylacji rzucaniu płynu, należy dać do retorty strużyn platynowych. Kwas SO_4H_2 , oczyszczony destylacją, zawiera jeszcze $1\frac{1}{2}\%$ wody, której przy destylacji oddzielić nie można, a którą dopiero wymrażaniem da się oddzielić. Po oziębieniu bowiem tego kwasu wydzielają się kryształy bezwodnego SO_4H_2 , topiące się przy 10,5°. Ciężar właściwy czystego SO_4H_2 przy 0° = 1,854, przy 24° = 1,834. Jeżeli bezwodny SO_4H_2 ogrzewać, to już powyżej 30° dymi on, gdyż zaczyna się tu rozkład na $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, z dalszym podnoszeniem temperatury rozkład wzmaga się, przy 338° kwas ten wrze, lecz przytem wydziela tyle SO_3 , że reszta okazuje 98,4—98,8% bezwodnego SO_4H_2 i reszta ta wrze już dalej bez rozkładu. Kwas ten 98,4—98,8% otrzymamy zawsze, czy będziemy destylować słabszy kwas siarkowy, czy też kwas nasycony SO_3 .

Przy męszaniu SO_4H_2 z H_2O następuje *zagęszczenie* masy i wywiązują się bardzo znaczne ilości ciepła i to tem znacznie-sze, im więcej użyto wody, a maximum wydzielienia ciepła osiąga się przy, zdaje się, nieskończenie wielkich ilościach wody. Ponieważ SO_4H_2 chciwie łączy się z wodą, przeto na tej zasadzie bywa on używany jako środek suszący. Dla suszenia gazów napaja się tym kwasem pumeks, lub daje go pomiędzy kuleczki szklanne. Nie można tym kwasem suszyć SH_2 , gdyż ulega on tu rozkładowi: $\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_4\text{H}_2 = \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{S}$, nie można bez straty suszyć C_2H_4 , gdyż wiąże się on częściowo z SO_4H_2 , a szczególnie przy wyższych temperaturach 160—170°; nie można tym kwasem suszyć C_2H_2 , tlenków azotu itd.; zato nadaje się on dobrze do suszenia: CH_4 , CO_2 , Cl , ClH , N , O i td.

6. *Stężenie* SO_4H_2 w praktyce ocenia się za pomocą areometru Beaumého, zbudowanego na następującej zasadzie: w wodzie przy 15° areometr ten zanurza się do 0° skali, w innym płynie D , posiadającym ciężar właściwy $= d$ tylko do n° , zatem obie wyciśnięte objętości areometru posiadają równą wagę t. j. wagę areometru $= G$ (waga objętości wody, odpowiadającej objętości jednej podziałki skali $= 1$), przeto waga wody, wyciśniętej przez areometr $= G$, a waga równej objętości płynu D , posiadającego ciężar właściwy $= d$ będzie $= Gd$; waga wody wyciśniętej przez n podziałek skali $= n$, waga równej objętości płynu D będzie $= nd$, zatem będzie $nd = Gd - G$, zkąd $d = \frac{G}{G - n}$

i $G = \frac{nd}{d-1}$. Dla SO_4H_2 , okazującego $d = 1,842$ przy 15° C zanurza się areometr Beaumého do 66° zatem $n = 66$, zkąd mamy

$$G = \frac{66 \times 1,842}{1,842 - 1} = 144,3 \text{ a dalej } d = \frac{144,3}{144,3 - 1}$$

metr nosi miano *racyonalnego* areometru, gdyż fabryczne areometry okazują zwykle o $\frac{1}{2}^\circ$ więcej. Zwykły areometr Beaumého posiada także odmienną jeszcze skalę. Przy oznaczeniach areometrycznych trzeba zawsze zwracać uwagę na temperaturę, albo osiągać stale 15° C, albo też ciężar właściwy, otrzymany

przy t° pomnożyć przez wzór Bineau $\frac{144,38}{144,38 - t}$ i tem sprowadzić

go do 0°. Przytoczona tablica *Kolba* okazuje stopnie racyonalnego areometru Beaumého, ciężary właściwe i procentowość SO_4H_2 przy 15° C.

XI. Tablica procentowości kwasu siarkowego, SO_4H_2

przy 15°C według Kolba.

Stopnie Beaumego	ciężary właściwe	stopnie Twaddela	100 cz. wag. odp. procent				1 litr zawiera kilogramów			
			czystego kwasu		kwasu		czystego kwasu		kwasu	
			SO_3	SO_4H_2	60°Bé	50°Bé	SO_3	SO_4H_2	60°Bé	50°Bé
0	1,000	0	0,7	0,9	1,2	1,4	0,007	0,009	0,012	0,014
1	1,007	1,4	1,5	1,9	2,4	3,0	0,015	0,019	0,024	0,030
2	1,014	2,8	2,3	2,8	3,6	4,5	0,023	0,028	0,036	0,045
3	1,022	4,4	3,1	3,8	4,9	6,1	0,032	0,039	0,050	0,062
4	1,029	5,8	3,9	4,8	6,1	7,7	0,040	0,049	0,063	0,078
5	1,037	7,4	4,7	5,8	7,4	9,3	0,049	0,060	0,077	0,096
6	1,045	9,0	5,6	6,8	8,7	10,9	0,059	0,071	0,091	0,114
7	1,052	10,4	6,4	7,8	10,0	12,5	0,067	0,082	0,105	0,131
8	1,060	12,0	7,2	8,8	11,3	14,0	0,076	0,093	0,120	0,149
9	1,067	13,4	8,0	9,8	12,6	15,7	0,085	0,105	0,134	0,168
10	1,075	15,0	8,8	10,8	13,8	17,3	0,095	0,116	0,148	0,186
11	1,083	16,6	9,7	11,9	15,3	19,0	0,105	0,129	0,165	0,206
12	1,091	18,2	10,6	13,0	16,7	20,8	0,116	0,142	0,182	0,227
13	1,100	20,0	11,5	14,1	18,1	22,6	0,126	0,155	0,199	0,248
14	1,108	21,6	12,4	15,2	19,5	24,3	0,137	0,168	0,216	0,268
15	1,116	23,2	13,2	16,2	20,7	25,9	0,147	0,181	0,231	0,290
16	1,125	25,0	14,1	17,3	22,2	27,1	0,159	0,195	0,250	0,312
17	1,134	26,8	15,1	18,5	23,7	29,6	0,172	0,210	0,269	0,336
18	1,142	28,4	16,0	19,6	25,1	31,4	0,183	0,224	0,287	0,359
19	1,152	30,4	17,0	20,8	26,6	33,3	0,196	0,239	0,306	0,383
20	1,162	32,4	18,0	22,2	28,4	35,3	0,209	0,258	0,330	0,413
21	1,171	34,2	19,0	23,3	29,8	37,3	0,222	0,273	0,349	0,437
22	1,180	36,0	20,0	24,5	31,4	39,3	0,236	0,289	0,370	0,463
23	1,190	38,0	21,1	25,8	33,0	41,3	0,251	0,307	0,393	0,491
24	1,200	40,0	22,1	27,1	34,7	43,4	0,265	0,325	0,416	0,520
25	1,210	42,0	23,2	28,4	36,4	45,4	0,281	0,344	0,440	0,550
26	1,220	44,0	24,2	29,6	37,9	47,4	0,295	0,361	0,463	0,579
27	1,231	46,2	25,3	31,0	39,7	49,5	0,311	0,382	0,489	0,610
28	1,241	48,2	26,3	32,2	41,2	51,5	0,326	0,400	0,511	0,639
29	1,252	50,4	27,3	33,4	42,8	53,5	0,342	0,418	0,536	0,670
30	1,263	52,6	28,3	34,7	44,4	55,5	0,357	0,438	0,561	0,702
31	1,274	54,8	29,4	36,0	46,1	57,6	0,374	0,459	0,587	0,735
32	1,285	57,0	30,5	37,4	47,9	59,9	0,392	0,481	0,616	0,769
33	1,297	59,4	31,7	38,8	49,7	62,1	0,411	0,503	0,645	0,805
34	1,308	61,6	32,8	40,2	51,5	64,3	0,429	0,526	0,674	0,841
35	1,320	64,0	33,9	41,6	53,3	66,6	0,447	0,549	0,704	0,878
36	1,332	66,4	35,1	43,0	55,1	68,8	0,468	0,573	0,734	0,917

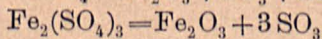
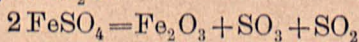
Stopnie Beauiniego	ciężary właściwe	stopnie Twaddela	100 cz. wag. odp. procent				1 liter zawiera kilogramów			
			czystego kwasu		kwasu		czystego kwasu		kwasu	
			SO ₃	SO ₄ H ₂	60° Bé	50° Bé	SO ₃	SO ₄ H ₂	60° Bé	50° Bé
37	1,345	69,0	36,2	44,4	56,9	71,0	0,487	0,597	0,765	0,955
38	1,357	71,4	37,2	45,5	58,3	72,8	0,505	0,617	0,791	0,987
39	1,370	74,0	38,3	46,9	60,0	75,0	0,525	0,642	0,822	1,027
40	1,383	76,6	39,5	48,3	61,9	77,3	0,546	0,668	0,856	1,069
41	1,397	79,4	40,7	49,8	63,8	79,7	0,569	0,696	0,891	1,117
42	1,410	82,0	41,8	51,2	65,6	82,0	0,589	0,722	0,925	1,155
43	1,424	84,8	42,9	52,6	67,4	84,2	0,611	0,749	0,960	1,198
44	1,438	87,6	44,1	54,0	69,1	86,4	0,634	0,777	0,994	1,243
45	1,453	90,6	45,2	55,4	70,9	88,6	0,657	0,805	1,030	1,288
46	1,468	93,6	46,4	56,9	72,9	91,0	0,681	0,835	1,070	1,336
47	1,483	96,6	47,6	58,3	74,7	93,3	0,706	0,864	1,108	1,382
48	1,498	99,6	48,7	59,6	76,3	95,4	0,730	0,893	1,143	1,429
49	1,514	102,8	49,8	61,0	78,1	97,6	0,754	0,923	1,182	1,477
50	1,530	106,0	51,0	62,5	80,0	100,0	0,780	0,956	1,224	1,530
51	1,546	109,2	52,2	64,0	82,0	102,4	0,807	0,990	1,268	1,584
52	1,563	112,6	53,5	65,5	83,9	104,8	0,836	1,024	1,311	1,638
53	1,580	116,0	54,9	67,0	85,8	107,2	0,867	1,059	1,355	1,694
54	1,597	119,4	56,0	68,6	87,8	109,7	0,894	1,095	1,402	1,752
55	1,615	123,0	57,1	70,0	89,6	112,0	0,922	1,131	1,447	1,809
56	1,634	126,8	58,4	71,6	91,7	114,6	0,954	1,170	1,499	1,872
57	1,652	130,4	59,7	73,2	93,7	117,1	0,986	1,210	1,548	1,936
58	1,671	134,2	61,0	74,7	95,7	119,5	1,019	1,248	1,599	1,997
59	1,691	139,2	62,4	76,4	97,8	122,2	1,055	1,292	1,654	2,067
60	1,711	142,2	63,8	78,1	100,0	125,0	1,092	1,336	1,711	2,138
61	1,732	146,4	65,2	79,9	102,3	127,8	1,129	1,384	1,772	2,214
62	1,753	150,6	66,7	81,7	104,6	130,7	1,169	1,434	1,838	2,294
63	1,774	154,8	68,7	84,1	107,7	134,0	1,219	1,492	1,911	2,387
64	1,796	159,2	70,6	86,5	110,8	138,0	1,268	1,554	1,990	2,486
65	1,819	163,8	73,2	89,7	114,8	143,5	1,332	1,632	2,088	2,611
66	1,842	168,4	—	—	—	—	—	—	—	—

Liczby tej tablicy odnoszą się do czystych roztworów SO₄H₂ w wodzie; kwasy fabryczne okazują niekiedy znaczne uchylenia; można np. znaleźć, że kwas okazujący 1,86 zawiera tylko 92% SO₄H₂, wtedy zwykle bywa on zanieczyszczony SO₄Na₂, SO₄Am₂, lub innymi domieszkami. Dla tego też pewniejszem będzie mianowanie badanego kwasu normalnymi alkaliemi, których 1^{cc} = 0,049 gr SO₄H₂ = 0,040 gr SO₃.

7. Przy mieszaniu SO_4H_2 z H_2O następuje dość znaczne zagęszczenie masy, przez co kwasu SO_4H_2 stężonego nie można wprost rozcieńczać obliczoną ilością wody, aby otrzymać kwas słabszy o danej procentowości, gdyż popełniany tu błąd jest znacznie większym od błędów, wynikających z rozcieńczania HCl i NO_3H wodą. *Anthon* podał tablicę, w której kolumna I. wskazuje ilość gramów najmocniejszego kwasu angielskiego, którą trzeba dodać do 100 gr wody o temperaturze 15–20°, aby otrzymać kwas o ciężarze właściwym, zawartym w kolumnie II.

<i>I</i>	<i>II</i>	<i>I</i>	<i>II</i>	<i>I</i>	<i>II</i>
1	1,009	130	1,456	370	1,723
2	1,015	140	1,473	380	1,727
5	1,035	150	1,490	390	1,730
10	1,060	160	1,510	400	1,733
15	1,090	170	1,530	410	1,737
20	1,113	180	1,543	420	1,740
25	1,140	190	1,556	430	1,743
30	1,165	200	1,568	440	1,746
35	1,187	210	1,580	450	1,750
40	1,210	220	1,593	460	1,754
45	1,229	230	1,606	470	1,757
50	1,248	240	1,620	480	1,760
55	1,265	250	1,630	490	1,763
60	1,280	260	1,640	500	1,766
65	1,297	270	1,648	510	1,768
70	1,312	280	1,654	520	1,770
75	1,326	290	1,667	530	1,772
80	1,340	300	1,678	540	1,774
85	1,357	310	1,689	550	1,776
90	1,372	320	1,700	560	1,777
95	1,386	330	1,705	580	1,778
100	1,398	340	1,710	590	1,780
110	1,420	350	1,714	600	1,782
120	1,438	360	1,719		

§. 41. 1. Kwas siarkowy dymiący, czyli nordhauzeński $\text{SO}_4\text{H}_2 \cdot x\text{SO}_3$ brunatny płyn, okazujący $d=1,86-1,90$, otrzymywany przez destylację $\text{FeSO}_4 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ i chwytnie SO_3 w SO_4H_2 , rzadziej w H_2O :



Kwas ten, używany głównie do otrzymywania sulfozwiązków, może zawierać dowolne ilości SO_3 i te wszystkie zanieczyszczenia,

które występują w SO_4H_2 . Ponieważ w 66°Bé SO_4H_2 stosunek $\text{H}_2\text{O}:\text{SO}_3 = 1:3,0502$, przeto, jeżeli mianowaniem dymiącego kwasu oznaczymy całkowitą ilość $\text{SO}_3 = S$, to wolny SO_3 możemy obliczyć z wzoru:

$$\text{SO}_3 = S - 3,0502(100 - S).$$

Jeżeli kwas SO_4H_2 o 66°Bé użyjemy do wyrobu kwasu dymiącego, to ten ostatni kwas otrzymamy dopiero wtedy, gdy $7,75\%$ wody ($66^\circ\text{SO}_4\text{H}_2 = 92,25\% \text{SO}_4\text{H}_2 + 7,75\% \text{H}_2\text{O}$) zostanie przez SO_3 zamienionych na SO_4H_2 . Tak nasycony całkiem kwas SO_4H_2 ma $81,63\% \text{SO}_3 + 18,37\% \text{H}_2\text{O}$ i w nim stosunek $\text{H}_2\text{O}:\text{SO}_3 = 1:4,4444$, przeto nadmiar wolnego SO_3 znajdziemy z wzoru:

$$\text{SO}_3 = S - 4,4444(100 - S)$$

Tu całą tę ilość SO_3 można oddestylować, gdy tymczasem według wzoru poprzedniego część SO_3 przeszła w SO_4H_2 i oddestylować się nie da.

Przy mianowaniu $\text{SO}_4\text{H}_2 \cdot x \text{SO}_3$ trzeba zwracać uwagę na to, aby kwas ten przed ważeniem nie przyciągał wilgoci, trzeba go brać do naczyń lub do specjalnych pipet fig. 27. z kapilarami i nietłuszczonymi kranikami i w tych pipetach waży się badany kwas. Mianuje się, po rozcieńczeniu, normalnymi alkalicami, a jako indykator używa się metyloranż. Można także zawartość SO_3 oceniać za pomocą ciężaru właściwego, według załączonej na str. 85 tablicy *C. Winklera*,

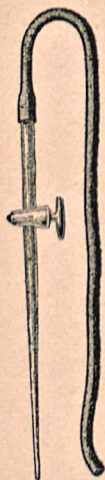


fig. 27.

chociaż często dla zwiększenia ciężaru właściwego bywa kwas ten fałszowanym SO_4Na_2 .

2. Jeżeli dymiący kwas zawiera SO_2 , wtedy ten oznacza się jodem i ilość jego odciąga od ogólnej kwasowości; wtedy można popełnić błąd, pochodzący ztąd, że użyty indykator zmienia swą barwę w różnych warunkach: przy fenolftaleinie zmiana barwy występuje wtedy, gdy na 1 mol. SO_2 wypadają równo 2 mol. NaOH , t. j. powstaje Na_2SO_3 , przy metyloranżu zmienia się barwa wtedy, kiedy na 1 mol. SO_2 wypada 1 mol. NaOH t. j. powstaje NaHSO_3 ; lakmusu zaś wcale tu użyć nie można, fenolftaleina nie daje rezultatów całkiem pewnych, gdyż używany NaOH zawsze zawiera CO_2 , amoniaku do mianowania użyć nie można, więc tylko metyloranż pozostaje. Trzeba jednak pamiętać, że 1^{cc} norm. $\text{NaOH} = 0,040 \text{ gr}$ NaOH wskazuje $\frac{1}{2}$ mol.

$\text{SO}_3 = 0,040 \text{ gr SO}_3$, a zobojętnia 1 mol. $\text{SO}_2 = 0,064 \text{ gr SO}_2$. Zatem na każdy $1^{\text{cc}} \frac{1}{10}$ norm. roztworu jodu trzeba odejmować od ogólnego miana nie co $0,1^{\text{cc}}$ norm. NaOH, lecz tylko $0,05^{\text{cc}}$ normalnego lub $0,1^{\text{cc}} \frac{1}{2}$ norm. NaOH, gdyż inaczej, wskutek złego obliczenia SO_2 , znajdziemy za mało SO_3 , a za wiele wody.

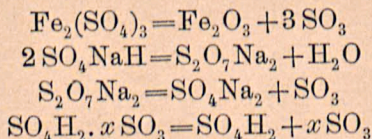
XII. Tablica procentowości dymiącego kwasu siarkowego.

Ciężar właściwy przy 20°C	zawartość w procentach				zawartość w procentach		
	SO_3	H_2O	nadmiernego SO_3	kwasu 66°Bé z $75,31\%$ SO_3	destylującego SO_3	SO_4H_2	wody nadmiar nad SO_4H_2
1,835	73,31	24,69	—	100,00	—	92,25	7,75
1,840	77,38	22,62	8,39	91,61	—	94,79	5,21
1,845	79,28	20,72	16,08	83,92	—	97,11	2,89
1,850	80,01	19,99	19,04	80,96	—	98,01	1,99
1,855	80,95	19,05	22,85	77,15	—	99,16	0,84
1,860	81,84	18,16	26,45	73,55	1,54	98,46	—
1,865	82,12	17,88	27,57	72,43	2,66	97,34	—
1,870	82,41	17,59	28,76	71,24	4,28	95,72	—
1,875	82,63	17,37	29,95	70,05	5,44	94,56	—
1,880	82,81	17,19	30,38	69,62	6,42	93,58	—
1,885	82,97	17,03	31,03	68,97	7,29	92,71	—
1,890	83,13	16,87	31,67	68,33	8,16	91,84	—
1,895	83,43	16,57	32,52	67,48	9,34	90,66	—
1,900	83,48	16,52	33,09	66,91	10,07	89,93	—
1,905	83,57	16,43	33,46	66,54	10,56	89,44	—
1,910	83,73	16,27	34,10	65,90	11,43	88,57	—
1,915	84,08	15,92	35,52	64,48	13,33	86,67	—
1,920	84,56	15,44	37,27	62,73	15,95	84,05	—
1,925	85,06	14,94	39,49	60,51	18,67	81,33	—
1,930	85,57	14,43	41,56	58,44	21,34	78,66	—
1,935	86,23	13,77	44,23	55,77	25,65	74,35	—
1,940	86,78	13,22	46,46	53,54	28,03	71,97	—
1,945	87,13	12,87	47,88	52,12	29,94	70,06	—
1,950	87,41	12,59	49,01	50,99	31,46	68,54	—
1,955	87,65	12,35	49,98	50,02	32,77	67,23	—
1,960	88,22	11,78	52,29	47,71	35,87	64,13	—
1,965	88,92	11,08	55,18	44,87	39,68	60,32	—
1,970	89,83	10,17	58,81	41,19	44,64	55,36	—

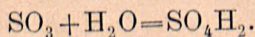
Wzięto $3,5562 \text{ gr}$ kwasu dymiącego, rozcieńczono do 500^{cc} , z tego wzięto $100^{\text{cc}} = 0,71124 \text{ gr}$ kwasu i na to zużyto $5,4^{\text{cc}}$ jodu, co daje $5,5 \times 0,0032 = 0,01728 \text{ gr SO}_2 = 2,43\%$ SO_2 w kwasie dy-

miącym. Dalej na $100^{\text{cc}} = 0,71124 \text{ gr}$ kwasu wobec metyloranżu zużyto $34,4^{\text{cc}} \frac{1}{2}$ norm. NaOH. Gdy przyjąć stosunek $1^{\text{cc}} \frac{1}{10}$ norm. $J = 0,2^{\text{cc}} \frac{1}{2}$ norm. NaOH, wtedy trzeba by było od $34,4^{\text{cc}} \frac{1}{2}$ norm. NaOH odciągnąć na $\text{SO}_2 = 0,2 \times 5,4 = 1,08^{\text{cc}}$, reszta $34,4 - 1,08 = 33,32^{\text{cc}}$ odpowiedziałaby $0,6664 \text{ gr}$ SO_3 lub $93,70\%$ SO_3 ; kwas dymiący miałby skład: $93,70\%$ $\text{SO}_3 + 2,43\%$ $\text{SO}_2 + 3,87\%$ H_2O , a że $3,87\%$ H_2O odpowiada $17,20\%$ SO_3 przeto badany kwas miałby zawierać: $93,70 - 17,20 = 76,50\%$ wolnego SO_3 . W rzeczywistości jednak trzeba na $5,4^{\text{cc}} \frac{1}{10}$ norm. jodu odjąć tylko $0,54^{\text{cc}} \frac{1}{2}$ norm. NaOH, wtedy się otrzyma $33,86^{\text{cc}} = 0,6772 \text{ gr} = 95,21\%$ SO_3 i kwas istotnie zawierać będzie: $95,21\%$ $\text{SO}_3 + 2,43\%$ $\text{SO}_2 + 2,36\%$ H_2O ; że zaś $2,36\%$ H_2O odpowiada $10,49\%$ SO_3 , przeto dany kwas dymiący zawiera: $95,21 - 10,49 = 84,72\%$ wolnego SO_3 .

§. 42. Bezwodnik siarkowy SO_3 , otrzymywany przez destylację



przez destylację mieszaniny $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{MgSO}_4$ itd. przedstawia ciało stałe krystaliczne, topiące się przy $16-20^{\circ}$ i wrzące przy $46-47^{\circ}$; ciężar właściwy = 1,97 przy 20° , często zawiera w sobie pewien procent SO_4H_2 . Z wodą łączy się chciwie z syzczeniem:



Zamiast SO_3 dziś głównie używa się dymiący $\text{SO}_4\text{H}_2 \cdot x \text{SO}_3$ pomimo że wyrób SO_3 jest dziś bardzo tanim. Wartość SO_3 oznacza się mianowaniem normalnymi alkaliami. Odważoną próbkę w naczyniach zamkniętych w celu uniknięcia wilgoci rozcieńcza się mocno wodą i mianuje normalnym NaOH, którego $1^{\text{cc}} = 0,080 \text{ gr}$ SO_3 .

§. 43. Oznaczenie ciężaru właściwego. W praktyce skutecznia się zwykle za pomocą areometrów. Areometry, fig. 28. i 29., różnią się swoją budową, a szczególnie swemi skalami; jedne z nich posiadają równocześnie termometr w dolnej części, drugie — nie mają go, lecz wtedy na areometrze zwykle podano temperaturę, przy której sporządzono skalę areometryczną; trzecie

wreszcie areometry nie mają ani termometru, ani napisu temperatury, w tym razie można płyn mierzyć przy jakiegokolwiek temperaturze, byle wiadomej i w tym razie przy pomocy zwykłe

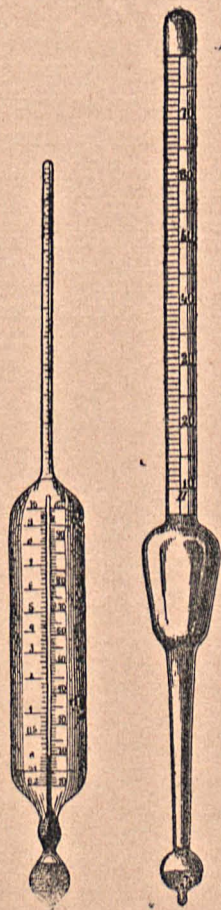


fig. 28.

fig. 29.

tablic, trzeba wprowadzać i odpowiednie poprawki. Skale areometryczne są trojaki: albo okazują *ciężary właściwe* badanego płynu, cięższego lub lżejszego od wody, albo t. zw. *stopnie areometryczne*, albo wreszcie okazują wprost *procenty* pewnego ciała w danym roztworze np. alkoholomierze, cukromierze itd. W pierwszych dwóch razach z odczytanego stopnia areometrycznego, lub ciężaru właściwego płynów przy pomocy odpowiednich tablic znajdujemy procentową zawartość szukanego ciała w danym roztworze. W niektórych razach areometry nie dają nam pojęcia o zawartości procentowej jakiegoś ciała, lecz wskazują tylko stopień gęstości, płynności danego płynu np. areometry naftowe, benzynowe itd. Zależnie od urządzenia skali, mamy areometrów bardzo wiele, przeznaczonych do najrozmaitszych celów: alkoholomierze, cukromierze, kartoflomierze, areometry do mierzenia stężenia różnych soli, kwasów, tłuszczów, olejów, wyciągów garbarskich itd. W użyciu są areometry *Beaumégo*, *Brixa*, *Ballinga*, *Trallesa*, *Becka*, *Richtera*, *Cartier'a*, *Twaddella* itd. itd. mamy w użyciu laktometry dla mleka, butyrometry dla masła itd. Niekiedy skale jednego areometru są zestawiane ze skalami drugiego w tablicach. Np. przy 15° w roztworze

KOH areometr Bé daje 40° , to odpowiada $76,6^{\circ}$ Twaddel'a, odpowiada c. wł. = 1,383 i to znaczy, że 100 cz. wagowych wodnego roztworu KOH zawiera 31,8 cz. K_2O lub 37,8 cz. KOH, to też znaczy, że $1 m^3$ roztworu zawiera 440 kg K_2O , lub 522 kg KOH; w kwasie SO_4H_2 wskazówka 60° Bé = 142° Twaddella = 1,710 c. wł. przy $15,4^{\circ}C$ = że 100 cz. kwasu zawiera 63,70 % SO_3 =

78,04 % SO_4H_2 = że 1000^{cc} kwasu zawiera 1,089 kg SO_3 = 1,334 kg SO_4H_2 itd. W roztworach cukrowych np. mamy przy 17,5^oC że 22,33^oBé = 40^oBrixa = 1,17943 = 40% cukru; w gorzelnictwie c. wł. = 1,107 odpowiada = 25,5% ciał stałych, a to = 19,7% krochmalu w kartoflach; ciężar wł. = 0,9539 przy 15,5^oC odpowiada 32,31% alkoholu na wagę = 38,82% alkoholu na objętość — słowem i skale areometrów, i tablice areometryczne różnie są zbudowane, jak okazują przytoczone przykłady. Przy odczytywaniu wskazówki areometru, trzeba zawsze uwzględnić *temperaturę*, jeżeli odczytanie ma być dokładnem, gdyż i skale i tablice mają wartość tylko dla podanej w nich temperatury. W niektórych razach można odczytać wskazówkę areometru przy jakiegokolwiek temperaturze i według tablic wprowadzić poprawkę. Takie tablice są np. przy alkoholometri, przy amoniaku.

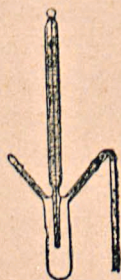


fig. 30.



fig. 31.



fig. 32.

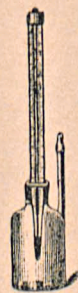


fig. 33.



fig. 34.

Dalej do oznaczania ciężaru właściwego są używane *piknometry*, fig. 30—34. Waży się piknometr pusty w , piknometr + wodę przy oznaczonej temperaturze W , piknometr + płyn przy tej samej temperaturze V , wtedy ciężar właściwy będzie:

$$d = \frac{V - w}{W - w}$$

albo, po sprowadzeniu do największej gęstości wody przy + 4^oC i do próżni, będzie

$$d_t^4 = \frac{V-w}{W-w}(Q-\lambda) + \lambda$$

gdzie Q przedstawia gęstość wody przy temperaturze t^0 , a λ przedstawia średnią gęstość powietrza = 0,0012, przyczem $Q_{15^{\circ}\text{C}} = 0,99915$, $Q_{17,5^{\circ}\text{C}} = 0,99875$, $Q_{20^{\circ}\text{C}} = 0,99827$.

Piknometry używają się i do ciał stałych: waga ciała = p_s , waga wody w piknometrze przy t^0 (piknometr + woda — piknometr + powietrze) = p_w ; waga wody + ciała w wodzie (piknometr + woda + ciało — piknometr + powietrze) przy tej samej $t^0 = p_{ws}$ wtedy ciężar właściwy badanego ciała będzie:

$$d_t = \frac{p_s}{p_s + p_w - p_{ws}}$$

$$\text{albo } d_t^4 = \frac{p_s}{p_s + p_w - p_{ws}}(Q - \lambda) + \lambda$$

jeżeli ważenia z wodą uskuteczniają przy różnych temperaturach, wtedy mamy

$$d = \frac{p_s(Q - \lambda)}{p_s + p_w - p_{ws} + p_w[Q - Q_w + 3\beta(t - t_w)]} + \lambda.$$

gdzie t i Q oznaczają temperaturę i ciężar właściwy wody przy ważeniu wody i ciała, t_w i Q_w odpowiednie wartości przy ważeniu samej wody, 3β = współczynnik kubiczny rozszerzalności szkła = 0,000025, a dla szkła jenańskiego = 0,0000237.

Jeżeli ciało rozpuszcza się w wodzie, wtedy używa się inny płyn: alkohol, benzol, naftę, terpentynę, i wtedy znaleziony ciężar właściwy ciała z poprzednich wzorów, potrzeba pomnożyć przez ciężar właściwy danego ciała płynnego.

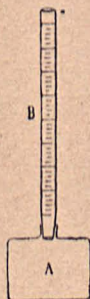


fig. 35.

Do oznaczania ciężaru właściwego ciał stałych np. cementów, cegły, kamieni itd. używają obecnie często *volumenometry* fig. 35. W naczyniu **A** wchodzi szczelnie przytarta rurka **B**, podzielona na $\frac{1}{10}^{\circ}\text{C}$. Do znaku 0°C naczynie i rurkę napełnia się naftą, terpentyną i przez górę wprowadza odważone (10–20 gr) ciało. Jeżeli ciało przylega do ścianek **B**, wtedy z pipety wprowadza się jeszcze z 10°C tegoż samego płynu dla obmycia ścianki i sprowadzenia ciała do naczynia **A**; odczytuje podniesienie objętości płynu. Wtedy ciężar właściwy będzie

$$d = \frac{\text{waga ciała}}{\text{objętość} - 10^{\circ}\text{C}}$$

Do oznaczania ciężaru właściwego płynów, używa się wagę *Westphala-Mohra*, fig. 36., której ramię jest podzielone na 10 części, zaopatrzone haczykiem, na którym wisi areometr z termometrem. Na miejscach 10 podziałek można umieszczać haczykowate ciężarki, okazujące 1, 0,1, 0,01, 0,001 cz. grama. Równowaga jest wtedy, kiedy na 10-tej podziałce ramienia umieszczony ciężarek 1 *gr*, a areometr zanurzony w wodzie o $t^{\circ}=17,5^{\circ}\text{C}$. Dla oznaczenia tym przyrządem ciężaru właściwego płynu daje się go do cylindra, oziębia lub ogrzewa do $17,5^{\circ}\text{C}$ i nakłada w różnych miejscach ciężarki, aż przyrząd doprowadzi się do równowagi; wtedy ciężarki i miejsca dadzą liczbę na ciężar właściwy. Np. na haczyku był ciężarek = 1 *gr*, na miejscu 3 ciężar 0,1 *gr*, na 4-tem ciężarek 0,01 *gr* na 9-tem ciężarek 0,001 *gr* wtedy ciężar właściwy płynu = 1,349 przy $17,5^{\circ}\text{C}$. Dla płynów lżejszych np. alkoholu, nafty, amoniaku z haczyka zdejmuje się ciężarek 1 *gr*, a resztę ciężarków nakłada tak samo, jak poprzednio, aż do równowagi przyrządu.

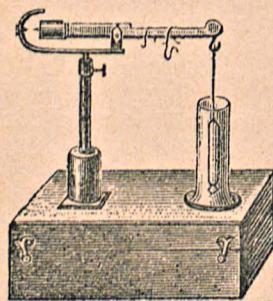


fig. 36.

dzi się do równowagi; wtedy ciężarki i miejsca dadzą liczbę na ciężar właściwy. Np. na haczyku był ciężarek = 1 *gr*, na miejscu 3 ciężar 0,1 *gr*, na 4-tem ciężarek 0,01 *gr* na 9-tem ciężarek 0,001 *gr* wtedy ciężar właściwy płynu = 1,349 przy $17,5^{\circ}\text{C}$. Dla płynów lżejszych np. alkoholu, nafty, amoniaku z haczyka zdejmuje się ciężarek 1 *gr*, a resztę ciężarków nakłada tak samo, jak poprzednio, aż do równowagi przyrządu.

Surowiec, stal, żelazo.

§. 44. Ciała te zawierają, prócz Fe, jeszcze zawsze C, Si, Mn, dalej S, Ph, Cu, często Ca, Mg, Al, Co, Ni, Pb, Sb, N itd. W niektórych gatunkach stali można znaleźć większą ilość Cr, Wo. Przy badaniu materiały te potrzeba za pomocą najtwardszych pilników zamienić na opiłki, potłuc w tyglu agatowym i dopiero brać do prób. W niektórych razach bierze się strużyny z pod tokarek, lub opiłki z pod świdrów.

1. Oznaczenie SiO_2 : 1–5 *gr* ciała rozpuszcza się w NO_3H , paruje do suchości, rozpuszcza w $\text{H}_2\text{O} + \text{ClH}$, filtruje, osad stapia z $\text{CO}_3\text{Na}_2 + \text{NO}_3\text{Na}$, rozpuszcza w HCl , paruje do suchości, zbiera $\text{Si}(\text{OH})_4$ na filtry, wymywa i przepala według §. 15. 12. *Brown* ogrzewa 1 *gr* ciała z NO_3H c. wł. = 1,2 do rozpuszczenia, następnie daje 35–40^{cc} SO_4H_2 (1:4) i ogrzewa do wydzielania NO_3H ; do zimnego płynu dodaje 40–50^{cc} wody i filtruje,

osad wymywa ciepłą wodą, następnie $\text{HCl} = 1,12$ i w końcu wodą dla zupełnego odmycia HCl i dopiero resztę wypala w tyglu platynowym do białości, co niekiedy wymaga 2–3 godzin czasu.

2. Oznaczenie ogólnej ilości C: a) *Särnström-Brand* spalają 1–10 gr ciała $\text{SO}_4\text{H}_2 + \text{CrO}_4\text{H}_2$, przyczem na każdy 1 gr ciała biorą 2,5 gr krystalicznego CrO_3 i 50°C SO_4H_2 (1:1); rozkład prowadzą w kolbie, wypełnionej powietrzem bez CO_2 i połączonej z piecem do spaleń, którego rura nabitą jest 50 cm długą warstwą CuO , rozpalonego, jak zwykle przy spaleniach i

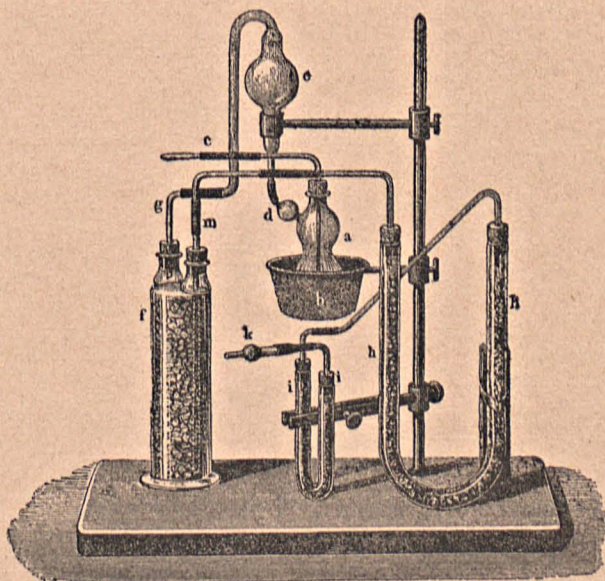


fig. 37.

połączoną z aparatami z CaCl_2 i KOH . Rozkład prowadzi się powolnie, przez częściowe dopuszczanie do kolby SO_4H_2 , a po zupełnem rozpuszczeniu ogrzewa się kolbę do wrzenia i przez cały aparat przepuszcza 4–5 l. czystego powietrza, aparat z KOH waży, przyrost wagi daje CO_2 , z którego oblicza się ilość węgla. b) *Mc. Creath* bierze na każdy 1 gr ciała 50°C roztworu amoniakalnego CuCl_2 (340 gr kryst. $\text{CuCl}_2 + 214$ gr $\text{NH}_4\text{Cl} + 1850^\circ\text{C}$ wody) i rozpuszcza w Erlenmeyerce najpierw na zimno, później przy $40-50^\circ$; najpierw wydziela się Cu wskutek rozpuszczenia się Fe , później Cu się rozpuszcza tak, że po 30 min. pozostanie

w osadzie tylko C, SiFe, PhFe, FeS₂ itd. a żelazo się rozpuści. Gdyby część Fe osadziła się w postaci soli zasadowej, wtedy trzeba tę sól przed filtrowaniem rozpuścić przez dodanie kilku kropli HCl i filtrować przez azbest, filtr płucze się CuCl₂·2NH₄Cl — roztworem, potem wrzącą wodą, do zniknięcia

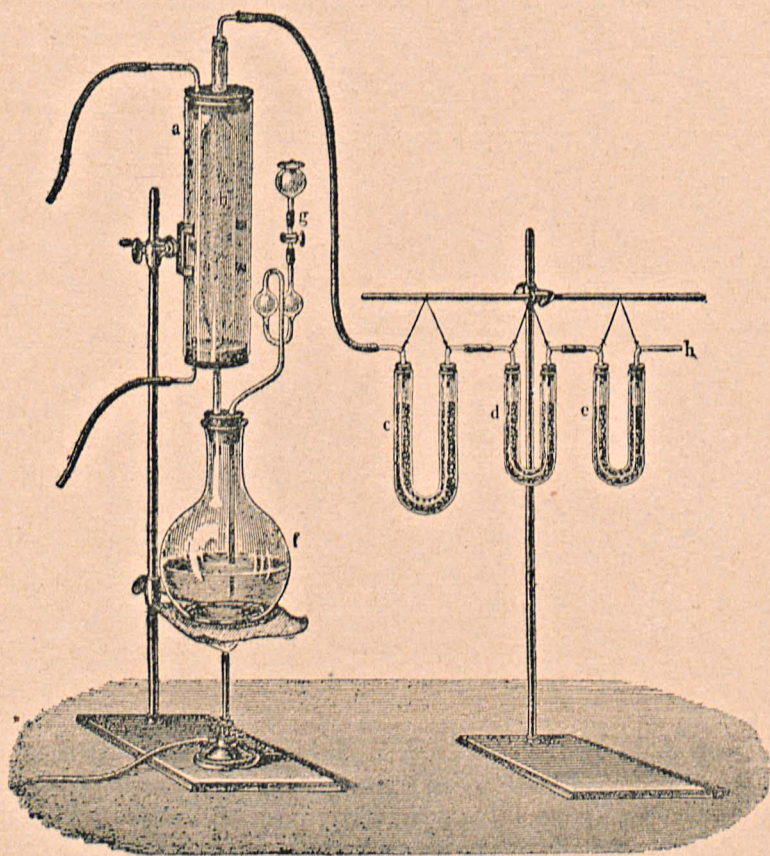


fig. 38.

reakcji chlorowej, następnie alkoholem i eterem i suszy. Otrzymany osad spala się w strumieniu tlenu w rurce z CuO, Ag i CrO₄Pb, wydzielony CO₂ suszy się nad P₂O₅, chwytają w aparacie z KOH i waży. c) Osad zebrany na azbeście daje Ullgren do kolby a, fig. 37., opłukuje filtr azbestowy najwyżej 25^{cc} wody, daje do kolby 40^{cc} stężonego SO₄H₂, a po ostu-

dzeniu 8gr CrO_3 , kulki **d**, **e** służą do kondensowania wody, cylinder **f** ma pumeks, zwilżony SO_4H_2 , rurka **g** kończy się pod korkiem, rurka **m** idzie od dna, **h** jest długą na 0,5 m i zawiera CaCl_2 , rurka **i** jest zważoną i zawiera pumeks + KOH , rurka **k** jest ochronnikiem od wprowadzania CO_2 z powietrza do rurki **i**. Podgrzewa się kolbkę **a**, a po rozpuszczeniu ciała przepuszcza przez **e** przez aparat 5–6 litrów powietrza bez CO_2 , łącząc **k** z aspiratorem. Przyrost wagi rurki **i** daje ilość CO_2 , respect. C.

d) Classen przeprowadza spalenie wydzielonego na azbeście węgla w prostszym aparacie, fig. 38., kolba **f** łączy się oziębiaczem **a**, **b** i z lejkiem **g** dla dopuszczania SO_4H_2 ; oziębiacz łączy się z rurką **e**, wypełnioną perlami szklannymi, zwilżonymi SO_4H_2 tak, że SO_4H_2 zamyka dolną część rurki, rurki **d**, **e** zawierają wapno sodowane i są zważone. Po doświadczeniu łączy się **h** z aspiratorem i przepuszcza czyste powietrze przez 15 min. poczem dopiero rurki **d**, **e** waży.

3. Oznaczenie grafitu C_β : 5 gr ciała rozpuszcza się w zlewce w słabym HCl na siatec, pod koniec ogrzewa do wrzenia, osad zbiera na filtrze azbestowym, przemywa ciepłą wodą, aż zginie reakcja chloru, następnie przemywa 4–5 razy słabym KOH , aż filtrat będzie przechodził bezbarwny; myje się następnie alkoholem dla oddzielenia KOH i potem kilka razy myje się eterem, wreszcie wodą i ilość węgla oznacza się w aparacie *Ullgrena* lub *Classena*.

4. Oznaczenie węgla związanego C_α : różnica między ogólną ilością węgla i grafitem daje ilość węgla związanego. Sposób ten używa się dla surowca, dla żelaza zaś kutego można użyć *kolorimetryczne* oznaczanie, podane przez *Eggertza*, a polegające na tem, że węgiel związany, rozpuszczając się w czystym, wolnym od chloru NO_3H barwi roztwór na kolor mniej lub więcej ciemny, zależnie od ilości węgla α . Rozpuszcza się 0,1 gr stali normalnej o 0,8% węgla i 0,1 gr badanego żelaza, a surowca białego tylko 0,05 gr w epruwetkach szerokich na 15 mm a długich na 120 mm w małej ilości NO_3H c. wł. = 1,2, aż zginie pienie się masy; potem dopiero dolewa resztę kwasu w potrzebnej ilości: na 0,25% C używa się kwasu 2,5^{cc}, na 0,3% C—3^{cc}, na 0,5% C—3,5^{cc}, a na 0,8% C—4^{cc}; wreszcie dla białego surowca 7^{cc}. Za wiele kwasu nie szkodzi, przy małej ilości otrzymuje się roztwory za ciemne. Ponieważ ilość C jest nie-

znaną, przeto trzeba zaczynać od 2,5^{cc} kwasu. Daje się epruwetkę na kąpiel wodną i ogrzewa w wodzie 45 min do zupełnego rozpuszczenia, następnie roztwór chroni od wpływu światła, oziębia i wylewa do rurki mierniczej, 15 mm szerokiej, obejmującej 30^{cc} i podzielonej na 0,05^{cc}. Roztwór normalny razem z wodą płuczącą rozcieńcza się tak, aby 1^{cc} zawierał 0,1% C, a do roztworu badanego tak długo dodaje się wodę, aż nastąpi zrównanie barw. Tym sposobem można ocenić zawartość C do $\frac{1}{10}$ % dokładnie; dla więcej dokładnych oznaczeń potrzeba brać roztwory normalne słabsze, mianowicie $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{5}$, $\frac{1}{10}$, $\frac{1}{20}$ normalnego. Dla stali hartowanej sposób ten się nie nadaje, gdyż roztwory otrzymane są w tym razie za jasne. Przymieszki obce, przy podobnym rozcieńczeniu badanego roztworu, nie wpływają na dokładność oznaczenia.

5. Oznaczenie siarki skutecznie można

kolorimetrycznie sposobem *Wiborgha*. Rozpuszcza się badaną próbkę w naczyniu A, fig. 39, w HCl lub w SO₄H₂, dolewając takowe przez lejek D, wydzielany przytem SH₂ przechodzi przez rurkę B, zakrytą bawełnianą tkaniną C, krążkiem 80 mm średnicy, napojoną roztworem 5 gr octanu kadmu w 100^{cc} wody i wysuszoną następnie na ścierce lnianej na powietrzu. Powstaje CdS, który barwi tkaninę C, a z zabarwienia, porównując je z zabarwieniem znanem, można sądzić o ilości S w badanej próbce. Tym sposobem można oznaczyć zawartość siarki od 0,0025. Przy końcu naczynia A ogrzewa się do zawrzenia, aby z płynu wydzielić resztki SH₂. Skalę zabarwień otrzymuje się roz-

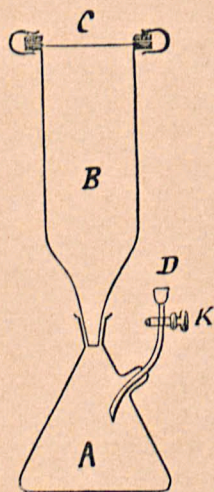


fig. 39.

puszczaniem albo jednakowej ilości żelaza z różnemi a wiadomemi zawartościami siarki, albo odwrotnie przez rozpuszczanie różnych ilości żelaza o tej samej zawartości siarki.

Johnston i *Landolt* dają 5 gr mialkiego ciała do półlitrowej kolby A, fig. 40., i dolewają tyle wody, aby się w niej zanurzyła rurka K, doprowadzająca CO₂. Kolba A łączy się z oziębiaczem B, rurką N, R, z rurką S, T, w której znajdują się

szklane kulki, zwilżone roztworem Br w HCl , dopuszczanym z lejka T . Gdy do kolby A przez lejek C wpuścimy kwas, wtedy wydzielany SH_2 zostanie przez brom utleniany na SO_4H_2 i gdyby roztwór w TS się odbarwił, potrzeba go spuścić przez S , a z lejka

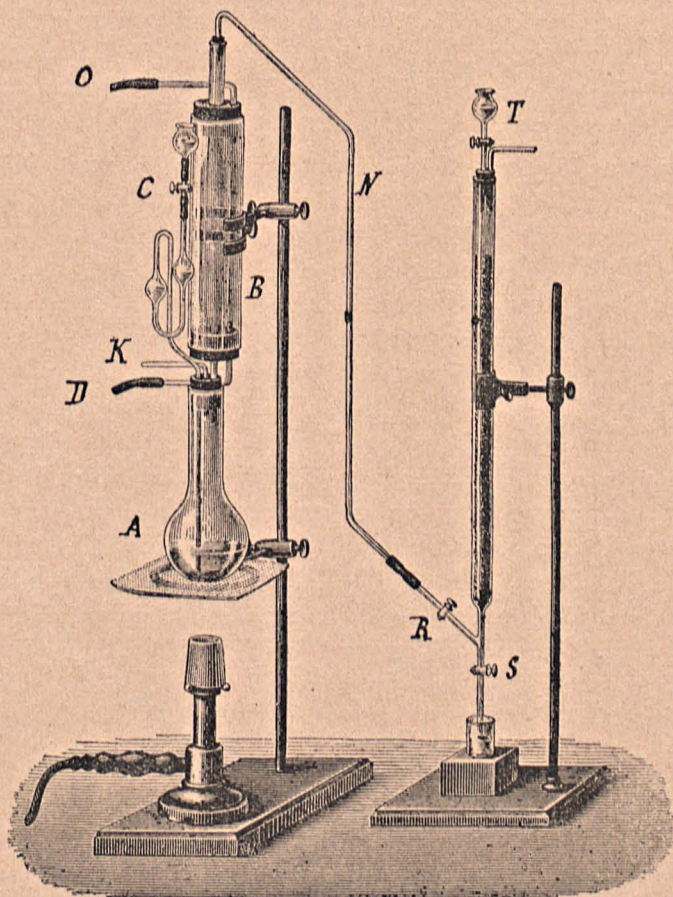


fig. 40.

T dolać nową jego część. Kiedy roztwór bromowy przestanie się odbarwiać, podgrzewa się A , i przez kolbę przepuszcza strumień CO_2 dla zabrania resztek SH_2 . Zebrane wspólne roztwory bromowe w zlewce ogrzewa się dla wydzielenia bromu i oznacza w nich SO_4H_2 według §. 15. 7. Osad w kolbie A może za-

wierać część siarki; wtedy dla jej oznaczenia osad zbiera się na filtrze, wymywa, suszy i stapia z $\text{CO}_3\text{Na}_2 + \text{ClO}_3\text{K}$ §. 32. 1. i roztwór wodny stopu łączy z roztworem bromowym.

Zamiast roztworu bromu można tu brać $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCl}$, byle tylko H_2O_2 nie zawierało w sobie SO_4H_2 .

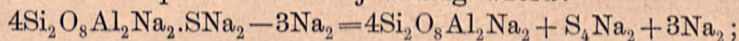
Meinecke bierze 5 gr ciała + 50 gr $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl} + 250^\circ\text{C}$ ciepłej wody i ogrzewa przez 15 minut, dobrze kłuci, następnie dodaje 10°C HCl i ogrzewa do wrzenia dla rozpuszczenia wydzielonej Cu , filtruje przez filtr azbestowy, wymywa wodą, resztę z filtru daje na miseczkę, popłukuje, dodaje nieco $\text{ClO}_3\text{K} + 5^\circ\text{C}$ NO_3H (c. wł. = 1,4) + 10°C HCl (c. wł. = 1,19) i paruje do suchości, rozpuszcza w HCl i w roztworze tym oznacza SO_4H_2 według §. 15. 7. Surowiec szary i żelazo kowalne daje tu rezultaty dobre, surowiec biały, surowiec *Thomasa* daje rezultaty za wysokie, gdyż strącony BaSO_4 zawiera żelazo.

6. Oznaczenie fosforu: 5 gr ciała daje się do kolby i dolewa 60°C NO_3H c. wł. = 1,2, po opadnięciu piany ogrzewa się płyn do wrzenia w celu całkowitego rozpuszczenia żelaza, następnie płyn na misce paruje do zupełnego oddzielenia brunatnych tlenków azotu; resztę rozpuszcza się w dymiącym HCl , rozcieńcza i filtruje. Z roztworu tego ruguje się HCl przez parowanie kilkakrotne jego z NO_3H i strąca P_2O_5 roztworem molibdenowym p. Nawozy. Osad ten rozpuszcza się w HCl , strąca metale SH_2 , filtruje i filtrat zadaje NH_4OH i mieszaniną manganową. Utworzony tu osad przerabia się według §. 20. 5. i przelicza na P_2O_5 lub P.

7. Oznaczenie manganu: Roztwór od oznaczania grafitu §. 44. 3. odparowuje się do suchości, dodając NO_3H dla wyrugowania HCl , resztę rozpuszcza się w NO_3H (1,38), ogrzewa zwolna i dodaje małemi ilościami ClO_3K , dopóki tylko tworzy się MnO_2 . Płyn kwaśny rozcieńcza się wodą i filtruje. Osad na nowo rozpuszcza w ClH i oddziela żelazo w postaci zasadowego octanu żelaza, a z filtratu strąca mangan za pomocą SAm_2 i oznacza, jako MnS sposobem *Roségo*, w strumieniu wodoru.

Ultramaryna.

§. 45. Skład i budowa ultramaryny nie jest dobrze znaną: *biała* ultramaryna może odpowiadać wzorowi $\text{Si}_2\text{O}_8\text{Al}_2\text{Na}_2\cdot\text{SNa}_2$, *niebieska* może powstać z białej według wzoru:



niebieska ultramaryna, *bogata* w krzemionkę, odpowiada wzorowi: $2\text{Si}_3\text{O}_{10}\text{Al}_2\text{Na}_2 + \text{S}_4\text{Na}_2$; *czerwona* — $5\text{Si}_3\text{O}_{10}\text{Al}_2\text{Na}_2\cdot 2\text{S}_4\text{Na}_2$, *żółta* — $2\text{Si}_2\text{O}_{10}\text{Al}_2\text{Na}_2 + \text{S}_4\text{Na}_2$; prócz tych są inne przejściowe, *fioletowe*, *zielone*, *czarne*, — których skład nie jest dobrze wyjaśnionym. Oprócz normalnych składników: SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O i S, zawiera ultramaryna jeszcze Fe_2O_3 , CaO, K_2O , SO_3 i Cl. Ultramaryny dzielą na dwie grupy: *biedne* i *bogate* w krzemionkę; ilość siarki w ultramarynie zależną jest od stosunku $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ i tak przy stosunku $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3=1,28$ zawierają ultramaryny do 8% S, przy stosunku $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3=1,75$ jest siarki do 14%. Siarka w ultramarynie istnieje w kilku postaciach, gdyż pod działaniem kwasów na ultramarynę wydziela się jako: 1) SH_2 z Na_2S w ilości 1,5—4,4%, 2) jako wolna S z wielosiarczków, w ilości 2—9%, 3) jako kwas SO_4H_2 do 0,7%, 4) jako $\text{S}_2\text{O}_3\text{H}_2$ do 1,4% i 5) jako SO_2 do 1,7%.

1. **Oznaczenie SiO_2 :** 0,5—1 gr ultramaryny, wysuszonej przy 100° (oznaczyć wodę ze straty) oblewa się HCl i słabo na kąpieli wodnej ogrzewa, wydziela się przytem SH_2 , a strąca SiO_2 i siarka. Po rozkładzie zbiera się $\text{SiO}_2 + \text{S}$ na filtrze, dobrze wymywa, suszy i przepala, przyczem spali, lub ulotni się S, a pozostanie sama SiO_2 , którą się waży.

2. **Oznaczenie SO_3 :** filtrat od poprzedniego oznaczenia strąca się BaCl_2 , z utworzonym BaSO_4 postępuje się według §. 15. 7.

3. **Oznaczenie Al_2O_3 :** w filtracie od poprzedniego oznaczenia SO_3 strąca się nadmiar BaCl_2 słabym SO_4H_2 i po strąceniu filtruje, filtrat zadaje się NH_4OH , a powstały osad $\text{Al}_2(\text{OH})_6 + \text{Fe}_2(\text{OH})_6$ zbiera się na filtrze, dobrze wymywa gorącą wodą. Do osadu tu powstałego dołączyć się może jeszcze nieco SiO_2 ; dla oddzielenia SiO_2 osad rozpuszcza się na filtrze w mocnym HCl, filtr przemywa i filtrat podparowywa do suchości, zadaje HCl, rozpuszcza w wodzie i filtruje. Osad na filtrze da SiO_2 , którą się dołącza do §. 45. 1, a filtrat strąca się amoniakiem i oznacza $\text{Al}_2(\text{OH})_6 + \text{Fe}_2(\text{OH})_6$ według §. 20. 3.

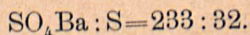
4. Oznaczenie Fe_2O_3 : przez wypalenie osadu $\text{Al}_2(\text{OH})_6 + \text{Fe}_2(\text{OH})_6$ otrzymuje się $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ nierozpuszczalne w HCl . Dla oznaczenia Fe_2O_3 zważoną część osadu z pod §. 45. 3. stapia się z SO_4KH , rozpuszcza stop w wodzie, filtruje, zakwasza SO_4H_2 i oznacza żelazo mianowaniem.

5. Oznaczenie CaO : filtrat od $\text{Al}_2(\text{OH})_6 + \text{Fe}_2(\text{OH})_6$ z §. 45. 3. zadaje się $\text{C}_2\text{O}_4\text{Am}_2$ i ze strąconym $\text{C}_2\text{O}_4\text{Ca}$ postępuje według §. 20. 4.

6. Oznaczenie $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$: filtrat od $\text{C}_2\text{O}_4\text{Ca}$ z pod §. 45. 5. paruje się do suchości, resztę słabo przepala dla wydzielenia soli amonowych, z otrzymanymi $\text{SO}_4\text{Na}_2 + \text{SO}_4\text{K}_2$ postępuje się według §. 18. II.

7. Oznaczenie Cl : 2—3 *gr* ultramaryny rozpuszcza się w słabym NO_3H , wolnym od Cl , roztwór filtruje, filtr przemywa i filtrat zadaje NO_3Ag . Ze strąconym AgCl postępuje się według §. 15. 6.

8. Oznaczenie siarki: do 1 *gr* zupełnie miałkiej ultramaryny dodaje się nieco ClO_3K miałkiego i dolewa około 50^{cc} $\text{NO}_3\text{H} = 1,36$, przykrywa szkiełkiem i ogrzewa na wodzie lub piasku; od czasu do czasu dorzuca ClO_3K , ogrzewanie podtrzymuje $\frac{1}{2}$ godziny. Po skończonem utlenieniu studzi się płyn, oblewa HCl i na kąpeli wodnej podparowyywa do suchości. Suchą masę oblewa się wodą i filtruje; na filtrze zbiera się SiO_2 , w filtracie będzie cała ilość S w postaci SO_4H_2 . Filtrat zadaje się BaCl_2 i dalej według §. 15. 7 przelicza BaSO_4 na S , wiedząc, że:



Tu do osadu SO_4Ba , jeżeli płyn zawiera nierozłożony ClO_3K i azotany, dołącza się jeszcze $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$ i $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Przeto trzeba dla pewności już przepalony osad SO_4Ba przez dłuższy czas wytrawiać słabym HCl , przez co obie domieszki zostaną oddzielone: $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$ całkowicie, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ prawie całkowicie. Wytrawiony osad trzeba zebrać na filtrze, dobrze wymyć gorącą wodą, wysuszyć, przepalić i powtórnie zważyć. Od znalezionej tu ilości siarki, potrzeba odjąć tę jej ilość, jaka się znajduje w postaci SO_3 w ultramarynie, oznaczonej w §. 45. 2. Jeżeli chcemy oznaczyć tę ilość siarki, która pod działaniem kwasów wydziela się w postaci SH_2 , postępuje się tak: do kolby A, fig: 41. prawie półlitrowej, daje się 1—2 *gr* badanej ultrama-

ryny, z lejka **K** spuszcza się kroplami roztwór Br w HCl do rurki **D**, wypełnionej kulkami szklanymi, tyle, aby się dolna część rurki wypełniła tym roztworem, następnie zwolna otwiera się kran lejka **B** i wypuszcza HCl; wywiązujący się SH_2 działaniem bromu zostaje przeprowadzony w SO_4H_2 ; kiedy na zimno przestaną się wydzielać gazy, co można widzieć w **D**, wtedy ogrzewa się kolbę **A** i równocześnie przez tę kolbę przepuszcza z oddzielnego przyrządu Kippa strumień CO_2 , dopóki cała ilość SH_2 nie zostanie z kolby **A** wyrugowana. Kiedy w **D** płyn się odbarwi, spuszcza się go do podstawionego naczynia, a do **D** dodaje z **K** nową ilość roztworu bromowego. Po każdym odbarwieniu trzeba dodać bromu. Po skończonej robocie obmywa się wodą kulki szklane w **D**, zebrany wspólny płyn ogrzewa do

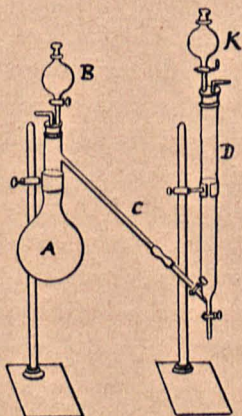


fig. 41.

60–80° dla oddzielenia nadmiaru bromu i do płynu dodaje BaCl_2 , ze strąconym SO_4Ba postępuje według §. 15. 7.

§. 46. Próby praktyczne: 1. porównanie siły barwnej: z dwóch gatunków ultramaryny waży się po 0,5–1 gr na szkiełku zegarkowym; do dwóch moździerzy porcelanowych daje się po 20 gr miążkiego, strąconego, suchego BaSO_4 . Do jednego moździerza daje się dowolną część odważonej ultramaryny i dobrze z BaSO_4 rozciera; do drugiego moździerza stopniowo, przy ciągłym rozcieraniu daje się tyle ultramaryny, aż otrzyma się odcień barwy równy pierwszemu. Jeżeli zważyć resztki ultramaryny, różnica wskaże, ile jej weszło dla wywołania pewnego odcienia. Ta ultramaryna jest lepszą, której mniej wychodzi. Jeżeli do wywołania równego odcienia barwy jednej ultramaryny wychodzi 0,35 gr, a drugiej 0,70 gr, wtedy siła barwna ich będzie = 35:70 = 2:1.

2. Do dwóch równych 0,3–0,6 gr próbek ultramaryny, umieszczonych w kolbkach, dolewa się z biurety SO_4H_2 (30 gr SO_4H_2 + 300 gr wody) i mięsza; po każdym dodaniu SO_4H_2 obserwuje się barwę. Kwas dolewa się dotąd, dopóki nie będzie już można wyróżnić niebieskich punktów. Im więcej na znieszczenie barwy trzeba kwasu, tem lepszą jest ultramaryna. Ilość

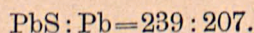
zużytego kwasu jest proporcjonalną do siły barwnej np. na równe ilości 2 gatunków ultramaryny zużyto 3,2^{cc} i 5,1^{cc} kwasu, siła barwna ich będzie = 32:51.

3. Do odczynniczki daje się 0,05—0,10 *gr* ultramaryny i dolewa 5—10^{cc} nasyconego na zimno roztworu ałunu, zatyka korkiem i ciągle kluczi i obserwuje czas, potrzebny do zupełnego odbarwienia. To samo powtarza się z drugim gatunkiem ultramaryny. W tym też razie czas jest proporcjonalnym do dobroci. Im gorszą jest ultramaryna pod względem siły barwnej, tem prędzej się odbarwia. To zachowanie się ultramaryny jest ważnem przy niebieszczeniu np. ultramaryną papierów ałunowanych, przy zastosowaniu ultramaryny do malowania, mas drukarskich itd. Ultramaryny bogate w krzemionkę nie odbarwiają się ałunem i innymi solami kwaśnymi; ultramaryny czysto niebieskie i zielone ałunem się odbarwiają.

Szkło, polewa, szkliwo, porcelana, kaolin.

§. 47. Szkło zawiera w sobie: I. SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , K_2O , Na_2O , wtedy rozkłada się i analizuje, jak glinę według §. 54. B. 1. II. szkło może zawierać w sobie tlenki metalów łatwo się redukujące np. PbO , SnO_2 itd. wtedy przy rozkładaniu takiego szkła według §. 54. B. 1. do mieszaniny $\text{CO}_3\text{Na}_2 + \text{CO}_3\text{K}_2$ dodaje się jeszcze NO_3K i dalej analizuje według §. 47. 1—5.

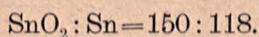
1. Oznaczenie Pb: jeżeli szkło zawiera krzemian ołowiu, to potrzeba wydzieloną krzemionkę podanymi sposobami, dobrze kilka razy wygotować wodą, aby się do niej nie przyłączył PbCl_2 . W płynie przefiltrowanym od SiO_2 i mocno wodą rozcieńczonym strąca się ołów za pomocą SH_2 w postaci PbS . Strącony PbS zbiera się na filtrze, przemywa wodą, zawierającą H_2S , suszy nieco, mięsza z siarką, słabo przepala w strumieniu wodoru i waży:



Płyn odfiltrowany od PbS , gotuje się dla wydzielenia SH_2 , następnie gotuje z NO_3H dla utlenienia niektórych ciał. W tak otrzymanym płynie można dalej oznaczać Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO itd.

2. Oznaczenie Sn: jeżeli w szkłe jest cyna, to zważoną już krzemionkę wytrawia się SAM_2 i filtruje utworzony $\text{S}_2\text{Sn.SAM}_2$,

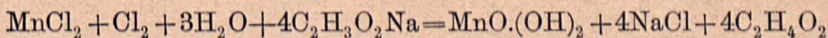
w filtracji rozkłada się za pomocą HCl i ogrzewa na kąpieli wodnej, dopóki nie zniknie zapach SH₂. Przez to strąci się SnS₂ + S; osad zbiera się na filtrze, przemywa C₂H₃O₂Am + C₂H₄O₂. Przemyty osad suszy się i przepala w tyglu porcelanowym dla oddzielenia siarki. Z początku przepala się słabo, później na dmuchawce — zawsze w dostępie powietrza. Dla oddalenia śladów SO₃, który się może wytworzyć, dorzuca się kawałek CO₃Am₂ do tygla i powtórnie wypala i waży. Filtr spala się oddzielnie na denku tygla, a popiół filtra zwilża mocnym NO₃H i powtórnie przepala. Popiół filtra dodaje się do ogólnej wagi SnO₂:



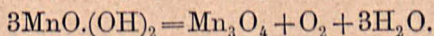
Filtrat od krzemionki również bada się za pomocą SH₂ na zawartość Sn, a jeżeli się Sn okaże, filtrat zadaje się SAM₂, utworzony SnS₂.SAM₂ rozkłada się HCl itd. Tu znalezioną ilość Sn dolicza się do ilości w pierw znalezionej.

Jeżeli równocześnie znajduje się ołów, plyn strąca się SH₂, otrzymany osad zadaje się SAM₂, pozostający, odfiltrowany osad PbS oznacza się jako PbS według §. 47. 1, a w filtracji strąca się SnS₂ za pomocą HCl i oznacza, jak podano, Sn.

3. Oznaczenie Mn: wobec Mn w szkłe, filtrat od SiO₂ zadaje się dla strącenia Al₂(C₂H₃O₂)₆, nie NH₄OH jak zwykle, lecz CO₃Na₂ z dodatkiem C₂H₃O₂Na filtruje i filtrat zadaje wodą chlorową lub bromem, przez co strąci się MnO.(OH)₂:



osad ten zbiera się na sączku, suszy, mocno wypala w strumieniu powietrza i waży Mn₃O₄; Mn₃O₄ : Mn₃O₄ = 229 : 165.



4. Oznaczenie Co: jeżeli przy Mn szkło zawiera jeszcze Co, wtedy po strąceniu Al₂O₃ do filtratu dodaje się SAM₂, przez co strąca się MnS i CoS. Osad zbiera się na filtrze, zebrany przenosi na miseczkę i rozpuszcza w HCl z dodatkiem NO₃H. Roztwór się filtruje, filtrat zadaje KOH do zobojętnienia kwasów, następnie dodaje się C₂H₄O₂ dotąd, dopóki powstający osad na nowo się nie rozpuści. Do roztworu tego dodaje się stężony roztwór NO₂K, zakwaszony również C₂H₄O₂ i daje stać przez 24 godzin. Utworzony osad Co₂(NO₂)₆.6NO₂K zbiera się na filtrze, przemywa roztworem 1 cz. C₂H₃O₂K w 9 cz. H₂O, do którego

dodaje się jeszcze nieco NO_2K . Osad przemity rozpuszcza się w HCl i z roztworu strąca Co za pomocą KOH , ogrzewając do wrzenia. Daje się odstać i następnie odmywaniem wymywa osad ciepłą wodą tak długo, dopóki ona nie przestanie być alkaliczną. Osad zbiera się na filtrze, suszy i spala w strumieniu wodoru, przez co otrzyma się metaliczny kobalt, który się waży. Metaliczny, zważony już kobalt, dla oddzielenia śladów alkaliów wymywa się 3—5 razy wrzącą wodą, powtórnie spala w strumieniu wodoru i waży.

W filtracji od $\text{Co}_2(\text{NO}_2)_6 \cdot 6\text{NO}_2\text{K}$ strąca się na gorąco Mn za pomocą CO_3Na_2 . Po dolaniu CO_3Na_2 gotuje się płyn przez 5—10 minut, daje odstać, a następnie klarowny płyn zlewa przez filtr. Do strąconego MnCO_3 dolewa się wody i znów gotuje i filtruje, i robotę powtarza się dotąd, dopóki krople filtratu nie przestaną dawać pozostałości na blaszce platynowej. Filtrat zawiera jednak pewną ilość Mn w roztworze. Dla oznaczenia jej filtrat podparowywa się do suchości na kąpeli wodnej, resztę suchą wygotowuje wodą i zbiera na oddzielnym filtrze. Oba osady suszy się i przepala mocno na dmuchawce w dostępie powietrza, przez co CO_3Mn przechodzi w Mn_3O_4 . Główna masa CO_3Mn , a więc i wypalony Mn_3O_4 zawiera uporczywie alkalia; przeto dla otrzymania dokładnego rezultatu wypaloną masę potrzeba jeszcze kilka razy wygotować wodą, wyciąg wodny bez Mn_3O_4 przefiltrować, filtr wysuszyć, spalić i popiół dołączyć do ogólnej masy Mn_3O_4 i jeszcze raz wszystko przepalić na dmuchawce.

5. Oznaczenie Zn : jeżeli szkło zawiera Zn , wtedy Al strąca się jako $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6$ za pomocą $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Na} + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ i według §. 47. 3. filtruje; w filtracji strąca się Zn za pomocą SH_2 . Osad ZnS zbiera się na filtrze, przemywa wodą z SH_2 , suszy, przepala w strumieniu wodoru i waży:

$$\text{ZnS} : \text{Zn} = 97,16 : 65,16.$$

6. Oznaczenie SO_3 . W płynie odfiltrowanym od SiO_2 strąca się SO_3 za pomocą BaCl_2 i z SO_4Ba postępuje według §. 15. 7. W filtracji od BaSO_4 strąca się nadmiar BaCl_2 kwasem SO_4H_2 , a w płynie wykonywa dalsze oznaczenia.

7. Oznaczenie P_2O_5 : w płynie odfiltrowanym od SiO_2 można oznaczyć P_2O_5 np. w szklach mlecznych w następujący

sposób: plyn podparowywa się mocno, zadaje stężonym NO_3H , dodaje odważoną ilość czystej metalicznej cyny, 4—8 razy więcej, niż przypuszczalna ilość P_2O_5 , i ogrzewa 5—6 godzin do $90-100^\circ$, dopóki osad fosforanu cyny dobrze się nie oddzieli. Osad myje się wodą przez odmywanie, plyn filtruje. W filtracie tym można oznaczać inne składniki. Osad przenosi do miseczki platynowej, zadaje bardzo stężonym KOH i przez pewien czas na ciepło wytrawia, przez co powstaną PO_4K_3 i SnO_3K_2 , które się rozpuszczają całkowicie za dodaniem wody. Roztwór wodny nasyca się SH_2 , dodaje SAm_2 i $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ do reakcy kwasnej, dobrze mięsza i daje stać dla oddzielenia wytworzonego SnS . Osad SnS zbiera się na filtrze, filtrat zadaje $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ i SO_4Mg , z osadem PO_4MgNH_4 postępuje się według §. 20. 5.

§. 48. Zwykle szkło I. grupy, zawierające tylko SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , K_2O , Na_2O , analizuje się prościej: 0,5--1 gr szkła mialkiego, wysuszonego przy 100° stapia się z 4—6 cz. $\text{CO}_3\text{K}_2 + \text{CO}_3\text{Na}_2$ i z mieszaniny stopionej wydziela SiO_2 i oznacza według §. 15. 12.

1. Oznaczenie $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$: w filtracie od SiO_2 strąca się $\text{Al}_2(\text{OH})_6 + \text{Fe}_2(\text{OH})_6$ w wrzącym płynie za pomocą nadmiaru NH_4OH wolnego od CO_2 . Osad po wygotowaniu z plynu nadmiaru NH_4OH , zbiera się na filtrze, przemywa nieco wrzącą wodą, rozpuszcza w HCl , ogrzewa do wrzenia i drugi raz strąca za pomocą NH_4OH . Utworzony osad przemywa się dokładnie gorącą wodą, suszy, słabo przepala i waży — otrzyma się ilość $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$. Zważoną resztę rozpuszcza się w HCl i w roztworze tym oznacza Fe_2O_3 mianowaniem. Zważone $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ zwykle zawierają nieco SiO_2 , który po rozpuszczeniu $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ w HCl trzeba oddzielnie wypalić, zważyć i wprowadzić poprawkę. Jeżeli ilość Fe_2O_3 w szkłe jest większą, wtedy dobrze jest oznaczać Fe_2O_3 w oddzielnej próbce szkła.

2. Oznaczenie $\text{CaO} + \text{MgO}$. W płynie odfiltrowanym od $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ oznacza się CaO za pomocą $\text{C}_2\text{O}_4\text{Am}_2$ według §. 20. 4. W filtracie saś od $\text{C}_2\text{O}_4\text{Ca}$ oznacza się MgO za pomocą $\text{PO}_4\text{Na} \cdot \text{NH}_4 \cdot \text{H}$ według §. 20. 5.

3. Oznaczenie $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ uskutecznia się w oddzielnej próbce szkła odważonego, którą się rozkłada F'1H , lub F1Am według §. 54. C. Z roztworu w HCl rozłożonej masy, odfiltrowanego

od SiO_2 , strąca się $\text{Al}_2(\text{OH})_6 + \text{Fe}_2(\text{OH})_6$ za pomocą NH_4OH , z filtratu nowego strąca się CaO za pomocą $\text{C}_2\text{O}_4\text{Am}_2$; filtrat od $\text{C}_2\text{O}_4\text{Ca}$ zadaje się BaCl_2 dla oddzielenia SO_3 , filtrat od SO_4Ba paruje się, zadaje czystym $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ lub $\text{C}_2\text{O}_4\text{Am}_2$ i przepala według §. 21. 7. masę przepaloną wyciąga się ciepłą wodą i $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ oznacza według §. 18.

N a w o z y .

§. 49. Sztuczne nawozy, używane do zwiększania wydajności ziemi, dzielą na nawozy: azotowe, potasowe, fosforowe i nawozy mieszane; do nawozów też należy gips i wapno. W nawozach powinno się oznaczać te składniki, które głównie wpływają na użyźnienie ziemi t. j. N , K_2O , P_2O_5 według ilości i postaci tych składników oznacza się też cenę nawozu; $1^k \text{N} = 90 \text{ ct.}$, $1^k \text{K}_2\text{O} = 18 \text{ ct.}$, a $1^k \text{P}_2\text{O}_5 = 30 \text{ ct.}$

1. Nawozy azotowe, zależnie od ich natury mogą zawierać azot w różnych odmianach: *a.* jako sól amonową $\text{SO}_4\text{Am}_2 = 21,2\% \text{N}$, *b.* jako sól kwasu azotowego $\text{NO}_3\text{Na} = 16,4\% \text{N}$, *c.* wreszcie azot w związanej, nierozpuszczalnej postaci, w różnych nawozach np. mączka z krwi zawiera 12–14% N , mączka rogowa 12% N ; odpadki skórne, odpadki wełny, wydzieliny itd. również zawierają azot nierozpuszczalny, który w formie nawozu można zużyć w rolnictwie; w niektórych nawozach odrazu mogą występować dwie, lub wszystkie trzy odmiany azotu. W rolnictwie ten azot, który jest łatwo rozpuszczalnym, jest też ważniejszym, gdyż łatwiej bierze udział w rozwoju rośliny, azot nierozpuszczalny działa wolniej i dopiero z czasem, po głębszych przemianach bierze udział w życiu roślin.

2. Oznaczenie azotu amoniakalnego, występującego w nawozie, jako sól amonowa, uskutecznia się według §. 3., §. 4. lub §. 5. w odważonej i wysuszonej przy 100° próbce danego nawozu.

3. Oznaczenie azotu saletrowego, można prócz sposobów podanych w §. 8., §. 9. §. 11. oznaczać jeszcze następującymi sposobami: *a.* 10 *gr* próbki nawozu ogrzewa się słabo w tygielku porcelanowym do stopienia, przez to oddala się $\text{H}_2\text{O} + \text{ciężka}$ lotna, resztę dobrze proszkuje i suszy przy 105° , z tej reszty bie-

rze się 0,5—1 gr mięsza z 6—7-krotną ilością strąconej, wymytej i przepalanej SiO_2 i mocno przepała 1—2 godziny do stałej wagi. Stratę na wadze przelicza się na nawóz naturalny z wodą i ciałami lotnymi; *b. Persoz* przesuszona topieniem, uwolniona od wody i ciał lotnych próbkę nawozu stapia z 3—4-krotną ilością bezwodnego $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ do ciemnej czerwoności, do stałej wagi w tyglu platynowym i stratę przelicza na nawóz pierwotny z wodą i ciałami lotnymi np. saletra przy pierwszym stopieniu dała straty 2,85%, przy topieniu z $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2=62.15\%$, przeto w stanie naturalnym zawiera
$$= \frac{62,15 \times (100 - 2,85)}{100} =$$

95,02% $\text{NaNO}_3=15,65\%$ N. Oba te sposoby używa się tylko wtedy, kiedy nawóz nie zawiera w sobie węglanów i ciał organicznych. *c.* 0,5 gr nawozu daje się do kolby około 500^{cc}, wprowadza 20 gr KOH w kawałkach (wolny od NO_3K) + 75^{cc} spirytusu + 8—10 gr Zn i łączy kolbę, jak na fig. 11. z naczyniem zawierającym 10^{cc} norm. SO_4H_2 ; po 3—4 godzinach stania destyluje się utworzony NH_3 i oznacza związany SO_4H_2 normalnym NH_4OH . *d. A. Stutzer* bierze 0,5 gr nawozu + 150^{cc} wody + 25^{cc} NaOH o 33°Bé + 3 gr drutu Al zostawia na noc i dopiero destyluje; *e.* można też oznaczyć azot na podstawie reakcji: $3\text{Fe}_2\text{Cl}_4 + 2\text{NO}_3\text{H} + 6\text{HCl} = 3\text{Fe}_2\text{Cl}_6 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}$, jak to podano przy analizie wody.

4. Oznaczenie azotu związanego np. w mączce mięsnej, krwistej, rogowej itd. skutecznie można według §. 6. lub §. 7.

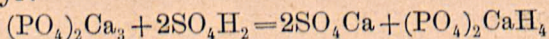
5. Całkowitą ilość azotu, bez rozdzielania go na grupy, można wykonać jednym oznaczeniem według §. 8.

§. 50. Nawozy potasowe. Dawniej i dziś jeszcze używa się popiół, dzisiaj sole potasowe stasfurtskie, kałuskie są używane do nawożenia: kainit ma 12—13% K_2O , karnalit 11%; siarkan magnu i potasu z 27—28% K_2O ; 80-procentowy KCl dający 50% K_2O ; używanym też bywa fosforan potasowy z 40% P_2O_5 i 26% K_2O .

Oznaczenie potasu: odważoną próbkę nawozu ogrzewa się do wrzenia z HCl i zadaje BaCl_2 , daje odstać, filtruje i przemywa osad, do filtratu dodaje się Fe_2Cl_6 , NH_4OH i tak długo CO_3Am_2 , dopóki powstaje osad; klaruje, filtruje, przemywa i filtrat paruje do suchości, przepalaniem oddziela sole amonowe; resztę zwilża wodą, dodaje 1—2 gr czystego $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ i paruje do suchości,

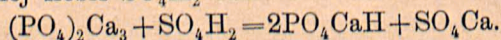
następnie ogrzewa do czerwoności dla oddzielenia ciał organicznych i przeprowadzenia alkaliów w węglany, resztę rozpuszcza się w wodzie, filtruje, filtrat znów zadaje $C_2O_4H_2$, paruje do suchości, przepala, rozpuszcza w wodzie, filtruje; filtrat zadaje HCl i $PtCl_4$ i paruje na kąpieli wodnej do suchości, aby wydzielić nadmiar HCl ; resztę zwilża się wodą (kilka kropli), dodaje mieszaniny eteru z alkoholem (1:3) i filtruje przez wysuszony przy 100^0 i zważony filtr, osad myje eter-alkoholem, aż filtrat przestanie być żółtym i suszy przy 110^0C . Waga $PtCl_4 \cdot 2KCl \times 0,305 = KCl$, albo $PtCl_4 \cdot 2KCl \times 0,193 = K_2O$, który się przelicza na procenty.

§. 51. 1. Nawozy fosforowe przedstawiają największą między nawozami różnorodność, już to w ilości P_2O_5 , już wskutek swego pochodzenia, już wreszcie wskutek postaci P_2O_5 , jaka w tych nawozach występuje. Kwas fosforowy P_2O_5 w nawozach może występować jako: $(PO_4)_2CaH_4$, PO_4CaH i $(PO_4)_2Ca_3$; z tych związków pierwszy jest rozpuszczalny w wodzie, drugi w cytrynianie amonowym, a trzeci nie rozpuszcza się ani w wodzie, ani w cytrynianie amonowym, lecz dopiero w mocnych kwasach np. NO_3H , ClH , SO_4H_2 przyczem naturalnie występuje rozkład tego związku. Ponieważ roślina przyjmuje łatwo tylko rozpuszczalny P_2O_5 , przeto przy wyrobie nawozów fosforowych rozkłada się naturalne $(PO_4)_2Ca_3$ kwasem SO_4H_2 i zwykle według reakcyi:

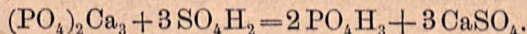


a powstająca tu mieszanina nosi nazwę *superfosfatu*. Do wyrobu superfosfatu można brać fosforyty, apatyty, kości surowe lub odklejane, odtłuszczane, koprolity, guano itd.; można superfosfaty mieszać z innymi nawozami.

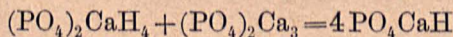
Fabrykacya superfosfatów dąży do otrzymania $(PO_4)_2CaH_4$, jako łatwo rozpuszczalnego i łatwo przyswajalnego PO_4H_3 , zato unika się związków PO_4CaH t. zw. $\frac{1}{2}$ rozpuszczalnego, lub *ziemio-rozpuszczalnego* fosforanu, który rozpuszcza się w cytrynianie amonowym i związku $(PO_4)_2Ca_3$ nierozpuszczalnego w wodzie, w cytrynianie amonowym, a rozpuszczającego się dopiero w kwasach. Przez odpowiednie dobranie ilości SO_4H_2 można uniknąć związków innych, a tylko wytworzyć $(PO_4)_2CaH_4$. Przy niedostatecznej ilości SO_4H_2 idzie rozkład



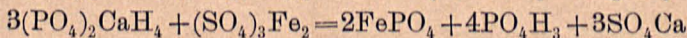
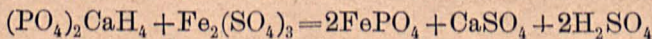
Przy nadmiernej ilości SO_4H_2 rozkład zachodzący wyraża się wzorem:



Przy niedokładnym rozkładzie w gotowym superfosfacie może zachodzić reakcja:



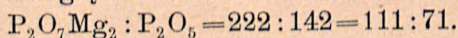
t. zw. *odtworzenie* kwasu fosforowego. Sam kwas fosforowy wtedy z odmiany rozpuszczalnej przechodzi w odmianę $\frac{1}{2}$ rozpuszczalną i nosi nazwę kwasu *odtworzonego*. Szczególniej też odtwarzanie takie zachodzi łatwo wobec soli Fe_2O_3 i Al_2O_3 , wskutek czego fosforyty, zawierające te ciała, niechętnie bywają brane do wyrobu superfosfatu:



w pierwszym razie następuje nieznaczne pogorszenie superfosfatu, w drugim zaś kwas fosforowy przechodzi w nierozpuszczalny PO_4Fe , lub PO_4Al i wtedy pogorszenie jest więcej niekorzystnym dla roślin.

2. Oznaczenie P_2O_5 rozpuszczalnego w wodzie t. j. tego P_2O_5 , który występuje w nawozie pod postacią $(\text{PO}_4)_2\text{CaH}_4$ lub nawet wolnego PO_4H_3 , wykonywa się według porozumienia chemików w Würzburgu (1891, 1893) w następujący sposób: 20 gr superfosfatu daje się do kolby litrowej, oblewa 800°C wody i mocno kłuci przez 30 (dawniej brano 2, 12 i nawet 24 godziny) minut, dopełnia wodą do 1000°C , mocno skłuca i odrazu filtruje; 25–50^{cc} filtratu zadaje się 10^{cc} amoniaku, zakwasza mocno NO_3H i dodaje tak dużo wodnego roztworu MoO_4Am_2 , że na 0,1 gr P_2O_5 wypada 50^{cc}, albo na 50^{cc} filtratu dodaje 200^{cc} roztworu molibdenowego w kwasie NO_3H (150 gr kryst. MoO_4Am_2 w $1000^\circ\text{C} + 1000^\circ\text{C}$ NO_3H c.wł. = 1,25 ogrzewa się 10 minut do 90° , stoi 2 dni przy $30-35^\circ$ i filtruje) ogrzewa 10 minut do 90° . Po $\frac{1}{2}$ –1 godzinie studzenia, filtruje, myje osad wodą molibdenową, później samą wodą zimną, aż filtrat przestanie dawać reakcję na CaO : 1^{cc} wody myjącej + 10^{cc} alkoholu 100° i kilka kropli SO_4H_2 nie powinny dawać mętu. Osad na filtrze rozpuszcza się w niewielkiej ilości 10% NH_4OH i dobrze związek molibdenowy odmywa. Kropla filtratu z $\text{HCl} + \text{Fe}_2\text{Cy}_{12}\text{K}_8$ nie powinna dawać czerwonego zabarwienia. Z filtratu wynoszącego około 150^{cc}

strąca się przy ciągłym mieszaniu kwas P_2O_5 mieszaniną magnową, której się dodaje tyle, aby na 0,1 gr P_2O_5 wypadło 10^{cc} mieszaniny (55 gr $MgCl_2 + 70$ gr $NH_4Cl + 130$ gr NH_4OH c. wł. = 0,91 do 1000^{cc} wody) i daje tak długo stać, aż osad PO_4MgNH_4 dobrze osiedzie, wtedy się filtruje, przemywa 2 $\frac{1}{2}$ % NH_4OH , aż filtrat przestanie dawać reakcyę na chlor; koniec wymywania tak się poznaje: na 10^{cc} mieszaniny, otrzymanej z 10^{cc} $AgNO_3$ (1:20) i 90^{cc} NO_3H (1,2) wpuszcza się ostrożnie 10^{cc} płynu myjącego — jeżeli na miejscu zetknięcia płynów powstaje męt biały, wtedy jest w osadzie chlor i wymywanie nie skończone; po wymyciu osad suszy się przy 100^o i przepala mocno 20 minut, aż masa pobieleje i okaże stałą wagę. Zważona masa zwilżona obojętnym NO_3Ag nie powinna dawać żółtego, a tembardziej ciemnego zabarwienia, pochodzącego od MoO_3 . Przy obliczeniu należy uwzględnić stosunek:



Przy wymywaniu osadu molibdenowego trzeba używać NH_4OH nie mocny, gdyż wtedy po dodaniu mieszaniny magnowej tworzy się $(PO_4)_2Mg(NH_4)_4$ dający przy przepalaniu $Mg(PO_3)_2$, przechodzący w $P_2O_7Mg_2 + P_2O_5$; ten ostatni P_2O_5 ulatnia się.

3. Oznaczenie wolnego PO_4H_3 , który może występować w superfosfacie skuteczniejsza się w następujący sposób: 5 gr superfosfatu wysuszonego kluci się przez dwie godziny w kolbie z alkoholem absolutnym przy temperaturze pokojowej, filtruje, z filtratu odpędza alkohol, oblewa kwaśną resztę, zawierającą PO_4H_3 , wodą, filtruje i w filtracie oznacza PO_4H_3 mieszaniną magnową, jak w §. 51. 2.

4. Oznaczenie P_2O_5 rozpuszczalnego w cytrynianie amonowym, albo t. zw. *odtworzonego* P_2O_5 : a. 2 gr superfosfatu daje się do moździerza dolewa 100^{cc} cytrynianu amonu (ze 250 gr cytrynianu amonu w wodzie, dokładnie zobojętnia amoniakiem i roztwór doprowadza do ciężaru właściwego = 1,09) rozciera, przenosi do kolbki na 500^{cc}, popłukuje roztworem cytrynianu amonu i ogrzewa przez 1 godzinę do 35—38^o, po ostudzeniu dopełnia się wodą do znaku, kluci i filtruje przez suchy, składany filtr; płyn z początku jest mętny, później przechodzi w klarowny; do 100^{cc} klarownego filtratu = 0,4 gr superfosfatu dodaje 60^{cc} mieszaniny magnowej i po 15 godzinach postępuje dalej jak w §. 51. 2. b 5 gr superfosfatu surowego, nie wyplukanego

wodą, rozgniatą się w moździerzu ze 100^{cc} roztworu *Petermanna* (1 litr obojętnego cytrynianu amonu o c. wł. = 1,09 + 50^{cc} NH₄OH o c. wł. = 0,91) przenosi do kolby na 250^{cc}, popłukuje i przez godzinę ogrzewa do 40°, następnie dopełnia wodą do znaku, filtruje; odbiera się 50—100^{cc} filtratu, przy ciągłym miészaniu dodaje 60^{cc} miészaniny magnowej i po 15 godzinach oznacza P₂O₅ jak w §. 51. 2. Jeżeli za jednym razem chcemy oznaczyć kwas P₂O₅ rozpuszczalny w wodzie i P₂O₅ rozpuszczalny w cytrynianie amonowym, to koniecznie trzeba użyć amoniakalny plyn *Petermanna*, gdyż w przeciwnym razie wolny PO₄H₃ rozkłada cytrynian amonowy, wydziela wolny kwas cytrynowy, który mógłby rozpuszczać (PO₄)₂Ca₃. c. można osad zebrany na filtrze z §. 51. 4. a., przemyty 3 razy podanym tam cytrynianem + równą ilością wody, przenieść do tygla platynowego, zadać mocnym CO₃Na₂, wysuszyć i przepalić; rozpuścić w HCl podparować do suchości, zadać NO₃H przefiltrować i w filtracie oznaczyć P₂O₅ według §. 51. 2. Różnica między ilością P₂O₅ oznaczoną w §. 51. 5. i ilością tu znaną daje ilość P₂O₅ rozpuszczalnego w cytrynianie amonu.

5. Oznaczenie ogólnej ilości P₂O₅: a. bierze się 5—20 gr superfosfatu, ogrzewa z NO₃H, albo z HCl + ClO₃K dla zniszczenia główniejszej masy ciał organicznych i rozpuszczenia ciał trudnorozpuszczalnych, daje do kolbki na 250, 500 lub 1000^{cc}, miészka, filtruje przez suchy filtr i w porcyi filtratu, odpowiadającej 0,1—0,2 gr P₂O₅ oznacza kwas fosforowy sposobem molibdenowym §. 51. 2. Jeżeli do rozpuszczania użyto HCl + ClO₃K, wtedy część filtratu odmierzoną pipetą, paruje się z NO₃H do suchości, resztę wyciąga H₂O z NO₃H i filtruje, w filtracie oznacza P₂O₅ według §. 51. 2. b. sposób *cytrynianowy* tak się przeprowadza: 50^{cc} roztworu superfosfatu w HCl, NO₃H lub SO₄H₂, odpowiadającego 0,1—0,2 gr P₂O₅, zadaje się 20^{cc} kwasu cytrynowego (500 gr w 1000^{cc}) zobojętnia *prawie* dokładnie 10% NH₄OH i rozgrzany przez reakcyę plyn studzi; następnie dodaje się 25^{cc} miészaniny magnowej, aż do mętu, wywołanego miészaniem, dodaje 1/3 objętości plynu 10% NH₄OH, znów miészka kilka minut i zostawia w spokoju 10—12 godzin, dopiero filtruje, przemywa 2 1/2 % amoniakiem, suszy, przepala i waży. *M. Maercker* odrazu roztwór superfosfatu zadaje 100^{cc} miészaniny, złożonej z 1500 gr kwasu cytrynowego w 3 litrach wody + 5 litrów 24% NH₄OH

i rozcieńczonej do 15 litrów, daje płynowi krótko ostygnąć do wyklarowania się i zadaje mieszaniną magnową, a po $\frac{1}{2}$ - godzinnem mieszaniu filtruje. Studzenie płynu jest niekoniecznym, można naraz dawać obie mieszaniny po $\frac{1}{2}$ - godzinnem mieszaniu zaraz filtrować. *c. Wagner-Stutzer* na 25–50^{cc} roztworu superfosfatu = 0,1 – 0,2 gr P_2O_5 prawie zobojętnionego w zlewce amoniakiem, dodaje 150^{cc} roztworu molibdenowego i przez 15 min. ogrzewa na kąpeli wodnej do 95–100°. Ten roztwór molibdenowy składa się: ze 150 gr MoO_4Am_2 w wodzie + 400 gr NO_3Am , rozcieńczonych do 1000^{cc}; do tego roztworu wlewa 1000^{cc} NO_3H o cięż. wł. = 1,19. Tu sprzyja NO_3Am strącaniu P_2O_5 , gdy tymczasem większa ilość soli amonowych np. szczawian, cytrynian amonu szkodzi strącaniu P_2O_5 za pomocą płynu molibdenowego. W tym razie płyn zadaje się $CO_3Na_2 + NO_3Na$, paruje, przepala, rozpuszcza w $H_2O + NO_3H$ i dopiero strąca płynem molibdenowym. Dla oznaczenia ogólnej ilości P_2O_5 w mączce kostnej, guanie rybim, nawozach mięsnych, fosforanach surowych i superfosfatach, bierze się 5 gr ciała i rozpuszcza na gorąco w 50^{cc} wody królewskiej (3 cz. $HCl = 1,12 + 1$ cz. $NO_3H = 1,25$), lub w mieszaninie z 2^{cc} $NO_3H = 1,42 + 50 $SO_4H_2 = 1,8$; ciało w tych mieszaninach trzeba ogrzewać do wrzenia przez $\frac{1}{2}$ godziny, dopełnić do 500^{cc} filtrować; 50^{cc} filtratu zadaje się NH_4OH do reakcyi alkalicznej, zakwasza NO_3H i postępuje według §. 51. 2.$

6. Oznaczenie P_2O_5 związanego z $Fe_2O_3 + Al_2O_3$: *a. C. Glaser* bierze 5 gr superfosfatu, zadaje 25^{cc} NO_3H c. wł. = 1,20 + 12,5^{cc} $HCl = 1,12$ ogrzewa do wrzenia przez $\frac{1}{2}$ godziny, daje do kolby na 500^{cc} i dopełnia wodą; 100^{cc} filtratu = 1 gr ciała daje do kolby na 250^{cc} i dolewa 25^{cc} $SO_4H_2 = 1,84$, daje stać 5 minut, kłuci kilka razy i dolewa 100^{cc} alkoholu 95° Tr; po ostudzeniu dolewa alkoholu do znaku, kłuci, dolewa alkoholu do wyrównania zagęszczenia, po $\frac{1}{2}$, niekiedy po 12 godz. stania, filtruje; 100^{cc} filtratu = 0,4 gr ciała paruje w misce platynowej dla oddalenia C_2H_5OH ; płyn, uwolniony od C_2H_5OH , daje do zlewki, dolewa około 50^{cc} wody i gotuje, zdejmuje z ognia, dolewa amoniaku do reakcyi alkalicznej, gotowaniem oddziela nadmiar amoniaku, studzi, filtruje, przemywa ciepłą wodą, przepala i waży $PO_4Al + PO_4Fe$; połowę wagi przyjmuje się jako $Al_2O_3 + Fe_2O_3$.

b. A. Stutzer rozpuszcza 5 gr superfosfatu w 50^{cc} $HCl = 1,12$ gotowaniem i rozcieńcza do 500^{cc}; 100^{cc} filtratu = 1 gr ciała

zadaje amoniakiem do reakcyi alkalicznej, zakwasza słabo $C_2H_4O_2$. Wydzielone $PO_4Fe + PO_4Al$ zbiera się na filtrze *składanym*, obmywa wodą zlewkę i osad na filtr daje; po ocieknięciu płynu zupełnem daje się osad wraz z filtrem do zlewki, dolewa 150^{cc} roztworu molibdenowego i płyn ogrzewa na kąpieli wodnej; odfiltrowywa żółty osad, filtrat zadaje NH_4OH do reakcyi słabo alkalicznej i przez 10 min. ogrzewa na kąpieli wodnej; zbiera $Al_2(OH)_6 + Fe_2(OH)_6$ na filtrze; osad ten rozpuszcza się w HCl , drugi raz strąca NH_4OH , przemywa, suszy, przepala i waży.

Z i e m i a.

§. 52. 1. Oznaczenie wilgoci: 20 gr ziemi, przeschłej 5—10 dni na powietrzu, suszy się na miseczce przy 100^o do stałej wagi. Po otrzymaniu stałej wagi ziemia badana waży 17.52 gr. Strata na wadze = 2.48 gr. Zkąd $\frac{2.48 \times 100}{20} = 12.40\%$ wody mechanicznej.

2. Oznaczenie straty w ogniu: jeżeli powyższych 17.52 gr wysuszonej przy 100^o ziemi, co odpowiada 20 gr ziemi pierwotnej, wypalić słabo na dmuchawce Bunsena w miseczce platynowej i od czasu do czasu zwilżać CO_2Am_2 i zważyć, to różnica na wadze da ilość ciał organicznych i wody chemicznie związanej, częściowo krystalizacyjnej. Po wypaleniu otrzymano np. 16.98 gr. Strata zatem na 20 gr ziemi wynosić będzie:

17.52 — 16.98 = 0.54 gr, zkąd $= \frac{0.54 \times 100}{20} = 2.70\%$ wody chem. + ciał organicznych

3. Oznaczenie humusu: 6 gr ziemi, przeschłej na powietrzu, daje się do kolbki około 200^{cc}, oblewa 20^{cc} wody i do tego dodaje 30^{cc} SO_4H_2 (1,84) zakłada korek z 2 rurkami prostopadłe zgietymi i wyciąga powietrze z przyrządu. Po 30 min. stania dodaje się 8 gr suchego, miążkiego $Cr_2O_7K_2$ do kolbki, zamyka i jedną rurkę łączy z aparatem kulkowym z roztworem KOH (1:2) i rurką z suchym KOH , których waga jest znana. Kolbkę ogrzewa się słabo, później do 90^o, a pod koniec przeciąga się przez przyrząd powietrze uwolnione za pomocą KOH od CO_2 ; wreszcie aparat kulkowy i rurkę z KOH waży się. Przyrost

wagi wskaże ilość CO_2 , a ta ilość, pomnożona przez 0.471, da ilość humusu. Otrzymano np. 0.208 *gr* CO_2 , wtedy humusu będzie $= 0.208 \times 0.471 = 0.097968 \text{ gr}$ lub $= \frac{0.097968 \times 100}{6} = 1.63 \%$ humusu.

4. Oznaczenie wody chemicznie związanej: Jeżeli ilość humusu odejmiemy od ilości straty w ogniu §. 52. 2. otrzymamy ilość wody chemicznie ze składnikami ziemi związanej. W tym razie mieć będziemy $= 2.70 - 1.63 = 1.07 \%$ wody chem. związanej.

5. Oznaczenie CO_2 : 1 *gr* ziemi, przesłchlej na powietrzu, daje się do kolbki, oblewa wodą i słabym HCl , a wydzielający się CO_2 chwyta w 30°C mianowanego $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (7 *gr* kryst. $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ w 1000°C ; 1°C $\text{Ba}(\text{OH})_2$ odpowiada $= 0,001 \text{ gr } \text{CO}_2$). Po przerwaniu wydzielania się CO_2 , splukuje się $\text{Ba}(\text{OH})_2$ do zlewki, zadaje kilku kroplami tynktury kurkumowej i mianuje kwasem $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ (2.8636 *gr* krystal. $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ w 1000°C ; 1°C tego kwasu odpowiada $= 0.001 \text{ gr } \text{CO}_2$; a 30°C kwasu nasycza dokładnie 30°C $\text{Ba}(\text{OH})_2$), dopóki brunatna barwa nie przejdzie w jasno-żółtą. Zużyto np. 4.8°C kwasu szczawiowego, co odpowiada $= 0.0048 \text{ gr } \text{CO}_2$, a że 30°C $\text{Ba}(\text{OH})_2 = 0.0300 \text{ gr } \text{CO}_2$, przeto wydzielilo się: $0.0300 - 0.0048 = 0.0252 \text{ gr } \text{CO}_2$,

$$\text{czyli} = \frac{0.0252 \times 100}{1} = 2.52 \%$$

6. Oznaczenie N_2O_5 : 1000 *gr* ziemi badanej wytrawia się przez 48 godzin 2000°C wody. Z tego filtruje 500 $^\circ\text{C}$ = 250 *gr* ziemi i z dodatkiem CO_3Na_2 zagęszcza parowaniem na 100°C ; roztwór ten czyni się alkalicznym i odtlenia N_2O_5 za pomocą $\text{FeCl}_2 + \text{HCl}$ na NO . Wydzielany NO chwyta się do eudiometru nad mlekiem $\text{Ca}(\text{OH})_2$; do eudiometru dopuszcza się O , przez co przejdzie NO na nowo w N_2O_5 , który się oznacza mianowanym NaOH przy pomocy lakmusu. Zużyto np. 12.2°C norm. NaOH . Ponieważ 1°C norm. $\text{NaOH} = 0.054 \text{ gr } \text{N}_2\text{O}_5$, przeto $12.2 \times 0.054 = 0.6588 \text{ gr } \text{N}_2\text{O}_5$ w 250 *gr* ziemi, czyli $= \frac{0.6588 \times 100}{250} = 0.26 \%$ N_2O_5 .

7. Oznaczenie Cl : 100 *gr* ziemi, przesłchlej na powietrzu, oblewa się w kolbce 300°C wody i zostawia na 2—3 dni, od czasu do czasu mocno kłuci. Następnie filtruje się do kolbki na 500°C

dobrze opłukuje i dopełnia do 500^{cc}. Z tego płynu bierze się 250^{cc}, zadaje CO₃Na₂ i podgęszcza do $\frac{1}{3}$ objętości; plyn podgęszczony zakwasza się NO₃H i strąca chlor za pomocą AgNO₃. Utworzony AgCl zbiera się na filtrze ważonym i dobrze wymywa, suszy i waży. Otrzymano np. 0.6820 gr AgCl.

Ponieważ AgCl:Cl=0.6820:x, albo 100:24.7=0.6820:x, skąd $x = \frac{24.7 \times 0.682}{100} = 0.16845 \text{ gr Cl}$, czyli $= \frac{0.16845 \times 100}{50} = 0.34 \%$ Cl.

7. Oznaczenie NH₃: 50 gr mialkiej ziemi, po przesianiu przez najdrobniejsze sito, używane przy analizach mechanicznych, daje się do płytkiej miseczki i oblewa 40^{cc} bardzo mocnego NaOH; miseczkę tę ustawia się na drugiej miseczce, w której się znajduje 10^{cc} norm. SO₄H₂, prędko mięsza i nakrywa kloszem szklanym nad rtęcią, albo nad taflą szklaną, tak, aby klosz szczelnie do taflki przylegał. Po upływie 2 dni kwas normalny zadaje się laktusem i mianuje normalnym NaOH do niebieskiej barwy laktusu. Zużyto np. 6.5^{cc} norm. NaOH, a zatem 3.5^{cc} norm. SO₄H₂ związało się z wydzielonym NH₃. Ponieważ 1^{cc} norm. SO₄H₂=0.017 gr NH₃, przeto $3.5 \times 0.017 = 0.0595 \text{ gr NH}_3$, albo $= \frac{0.0595 \times 100}{50} = 0.11 \%$ NH₃.

8. Oznaczenie P₂O₅: 100 gr mialu ziemnego daje się do kolby, zwilża niewielką ilością wody, zadaje w kilku porcjach NO₃H i gotuje przez 2 godz., czysty klarowny, po odstaniu, plyn filtruje się do litrowki, do pozostałości dolewa się wody, przenosi całą pozostałość na filtr, dobrze wymywa i litrowkę dopełnia wodą do znaku. Z otrzymanego roztworu bierze się 200^{cc} = 20 gr ziemi i paruje na misce porcelanowej do $\frac{1}{4}$ obj., zadaje dostateczną ilością MoO₄Am₂ (100^{cc} MoO₄Am₂=0.1 gr P₂O₅) i ogrzewa przez 15 min. na kąpieli wodnej. Po 1 godzinie stania filtruje się, osad przemywa się słabym MoO₄Am₂ (1:1), rozpuszcza osad w ciepłym słabym (1:3) amoniaku i tak długo zadaje HCl, aż powstający osad będzie się rozpuszczać z trudnością: po zupełnem ostudzeniu płynu strąca P₂O₅ za pomocą mięszaniny magnowej (110 gr MgCl₂+140 gr NH₄Cl+700^{cc} NH₃+1300^{cc} wody). Po 4-6 godzinach zbiera się osad na filtrze, przemywa słabym NH₃, suszy, przepala i waży. Otrzymano

np. $0.328 \text{ gr } \text{P}_2\text{O}_7\text{Mg}_2$. Zkąd się oblicza: $\text{P}_2\text{O}_7\text{Mg}_2 : \text{P}_2\text{O}_5 = 100 : 64 = 0.3280 : x$, zkąd $x = \frac{64 \times 0.328}{100} = 0.20992 \text{ gr } \text{P}_2\text{O}_5$ w 20 gr ziemi, czyli $= \frac{0.20992 \times 100}{20} = 1.05\% \text{ P}_2\text{O}_5$.

9. Oznaczenie SiO_2 rozpuszczalnej: 200^{cc} płynu $= 20 \text{ gr}$ ziemi z roztworu, poprzednio otrzymanego, paruje się do suchości, zwilża kilku kroplami HCl , znów paruje do suchości, zwilża wodą z HCl . Wydzielony Si(OH)_4 zbiera się na filtrze, wymywa, suszy, wypala i waży. Otrzymano np. $0.3865 \text{ gr } \text{SiO}_2$, zkąd się oblicza $= \frac{0.3865 \times 100}{20} = 1.93\% \text{ SiO}_2$.

10. Oznaczenie PO_4Fe : filtrat od poprzedniego oznaczenia SiO_2 zadaje się NH_4OH , dopóki nie powstanie stały osad, następnie dodaje się octanu amonu i $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ do reakcyi wyraźnie kwaśnej. Powstały osad zbiera się na filtrze, przemywa ciepłą wodą, suszy, przepala i waży. Otrzymano np. 0.1412 gr z czego się oblicza $= \frac{0.1412 \times 100}{20} = 0.71\% \text{ PO}_4\text{Fe}$.

11. Oznaczenie $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$: filtrat od poprzedniego oznaczenia PO_4Fe zadaje się nadmiarem NH_4OH ; powstały osad $\text{Al}_2(\text{OH})_6 + \text{Fe}_2(\text{OH})_6$ zbiera się na filtrze, wymywa, suszy, przepala i waży. Otrzymano np. 0.9345 gr , z czego się oblicza $= \frac{0.9345 \times 100}{20} = 4.67\% \text{ Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$.

12. Oznaczenie CaO : filtrat od poprzedniego oznaczenia zadaje się NH_4Cl i wapno strąca $\text{C}_2\text{O}_4\text{Am}_2$; osad $\text{C}_2\text{O}_4\text{Ca}$ zbiera na filtrze, dobrze wymywa, suszy i wypala mocno, a powstały CaO waży się. Otrzymano np. $0.8525 \text{ gr } \text{CaO}$, z czego się oblicza $= \frac{0.8525 \times 100}{20} = 4.26\% \text{ CaO}$.

13. Oznaczenie MgO : filtrat od poprzedniego oznaczenia CaO paruje się do suchości, słabo przepala, rozpuszcza w wodzie zakwaszonej HCl , zadaje NH_4OH i NH_4Cl i strąca MgO za pomocą $\text{PO}_4\text{Na}_2\text{H}$. Po 4–6 godzinach stania osad zbiera się na filtrze, przemywa NH_4OH , suszy, przepala i waży. Ponieważ $\text{P}_2\text{O}_7\text{Mg}_2 : 2\text{MgO} = 100 : 36$, przeto jeżeli otrzymano np. 0.2410 gr będzie $= \frac{0.2410 \times 36}{100} = 0.08676 \text{ gr}$ czyli $= \frac{0.08676 \times 100}{20} = 0.44\% \text{ MgO}$.

14. Oznaczenie SO_3 : 100^{cc} roztworu przygotowanego pod §. 52., 8. przy oznaczaniu P_2O_5 , co odpowiada 10 *gr* ziemi, zadaje się BaCl_2 . Osad utworzony BaSO_4 zbiera się na filtrze, dobrze wymywa, suszy, słabo przepala i waży. Otrzymano np. 0.5680 *gr* BaSO_4 . Ponieważ $\text{BaSO}_4 : \text{SO}_3 = 100 : 34.3$, przeto

$$= \frac{0.568 \times 34.3}{100} = 0.194824 \text{ gr } \text{SO}_3, \text{ z kąd dalej mamy } = \frac{0.194824 \times 100}{10}$$

= 1.95 *gr* SO_3 .

15. Oznaczenie K_2O : filtrat od poprzedniego oznaczenia SO_3 zadaje się wodą barytową do mocno alkalicznej reakcyi, ogrzewa do wrzenia i filtruje. Filtrat teraz otrzymany, przemyty gorącą wodą, zadaje się NH_4OH , CO_3Am_2 i $\text{C}_2\text{O}_4\text{Am}_2$ zagrzewa i znów filtruje, a osad na filtrze wymywa. Filtrat zadaje się nadmiarem HCl , paruje do suchości, słabo przepala, rozpuszcza w niewielkiej ilości wody, zadaje powtórnie NH_4OH , CO_3Am_2 i powtórnie filtruje, a osad wymywa; paruje do suchości, słabo przepala, w celu usunięcia soli amonowych, i po ostudzeniu waży $\text{KCl} + \text{NaCl}$. Otrzymano np. 0.6820 *gr* chlorków. Zważone chlorki rozpuszcza się w małej ilości wody, dodaje PtCl_4 i paruje prawie do suchości. Pozostałość oblewa się 80° alkoholem i nierozpuszczony $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{KCl}$ zbiera na zważonym i wysuszonym filtrze, przemywa 80° alkoholem, suszy i waży. Otrzymano np. 0.8790 *gr* $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{KCl}$. Ponieważ $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{KCl} : \text{K}_2\text{O} = 100 : 19.3$ przeto

$$= \frac{19.3 \times 0.8790}{100} = 0.170647 \text{ gr } \text{K}_2\text{O}, \text{ albo } = \frac{0.170647 \times 100}{10}$$

= 1.71% K_2O .

16. Oznaczenie Na_2O : z sumy $\text{KCl} + \text{NaCl} = 0.6820 \text{ gr}$, poprzednio znalezionej, i z ilości K_2O można obliczyć ilość Na_2O w następujący sposób: 0.170647 *gr* K_2O odpowiada = 0.268095 *gr* KCl , z kąd $(\text{KCl} + \text{NaCl}) - \text{KCl} = 0.6820 - 0.268095 = 0.5139 \text{ gr } \text{NaCl}$, a że dalej mamy: $\text{NaCl} : \text{Na}_2\text{O} = 100 : 53$, przeto będzie

$$= \frac{53 \times 0.5139}{100}$$

= 0.272367 *gr* Na_2O , albo = $\frac{0.272367 \times 100}{10} = 2.72\% \text{ Na}_2\text{O}$.

G l i n a.

§. 53. Glina jest wodnym krzemianem glinu, zawiera prócz tego zawsze FeO , Fe_2O_3 ; CaO , MgO jako krzemiany i węglany, K_2O , Na_2O , piasek, okruchy skał i ciała organiczne.

Głina nie całkowicie rozkłada się HCl; rozkłada się mocnym SO_4H_2 chociaż z trudnością; prędzej ten rozkład idzie, jeżeli ogrzewać w rurach zatopionych do $250\text{--}300^\circ\text{C}$ $0.5\text{--}1\text{ gr}$ gliny z 10°C $\text{SO}_4\text{H}_2(1.34)$ przez $5\text{--}6$ godzin. Jeżeli rozkład w naczyniach otwartych i w rurach zatopionych jest niezupełny, wtedy 1 cz. gliny stapia się z $4\text{--}5$ cz. CO_3Na_2 lub $4\text{--}5$ cz. mieszaniny $\text{CO}_3\text{Na}_2 + \text{CO}_3\text{K}_2$ ($5:7$), lecz wtedy wypadnie $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ oznaczać w oddzielnej części gliny, rozłożonej FIH, lub FIAM.

§. 54. A. 1. Oznaczenie piasku + SiO_2 : $0.5\text{--}1\text{ gr}$ gliny wysuszonej przy 100° (oznaczyć przytem wodę ze straty), dobrze zmielonej oblewa się na misce platynowej $10\text{--}20\text{ gr}$ mocnego SO_4H_2 (1.84), ogrzewa do wrzenia tak długo, dopóki cała ilość SO_4H_2 nie zostanie odpędzoną. Po ostudzeniu dolewa się znów $10\text{--}20^\circ\text{C}$ SO_4H_2 i gotuje — robotę tę powtarza się $3\text{--}4$ razy. Pod koniec pozostałość zwilża się wodą, dodaje HCl i ogrzewa do rozpuszczenia ciał rozłożonych, płyn filtruje się, na filtrze zbiera piasek i krzemionkę, przemywa się gorącą wodą, suszy, przepala i waży, otrzymuje się wagę krzemionki i piasku. Dla oznaczenia rozpuszczalnej SiO_2 , wypaloną i zważoną masę jej gotuje się dość długo z roztworem Na_2CO_3 , przez co SiO_2 rozpuści się, a pozostanie sam piasek, który się zbiera na filtrze, przemywa wrzącą wodą, suszy, przepala i waży. Różnica z wagą w pierw znalezionej da ilość krzemionki. Gotowanie z CO_3Na_2 trzeba prowadzić dość długo i powtórzyć ze $2\text{--}3$ razy, zlewając za każdym razem płyn z nad masy stałej i zastępując go nowym roztworem CO_3Na_2 . Krzemionka przytem przechodzi w SiO_4Na_4 , rozpuszczalny w wodzie.

2. Oznaczenie $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$: w filtracie od krzemionki i piasku z §. 54. A. 1., przez zadanie płynu amoniakiem można strącić $\text{Al}_2(\text{OH})_6 + \text{Fe}_2(\text{OH})_6$ i oznaczyć według §. 20., 3. Jeżeli zaś chodzi o oddzielne oznaczenie Fe_2O_3 , wtedy postępuje się według §. 45. 5.

3. Oznaczenie CaO: w filtracie od $\text{Al}_2(\text{OH})_6 + \text{Fe}_2(\text{OH})_6$ zadany $\text{C}_2\text{O}_4\text{Am}_2$ oznacza się wapno według §. 20., 4.

4. Oznaczenie MgO , K_2O , Na_2O : filtrat z §. 54., 3. zakwasza się HCl i zadaje przy wrzeniu BaCl_2 , aby z roztworu osadzić resztki SO_4H_2 , które jeszcze mogą się znajdować, lub nie; płyn filtruje się od BaSO_4 i paruje filtrat do suchości z nadmiarem $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ lub $\text{C}_2\text{O}_4\text{Am}_2$, których się używa 4 razy więcej

na wagę ciała, przez co $MgCl_2$, KCl , $NaCl$ (także i $BaCl_2$) przejdą w szczyawiany. Suchą resztę słabo się przepala, przez co otrzyma się $CO_3K_2 + CO_3Na_2$, a z C_2O_4Mg wprost MgO , z C_2O_4Ba otrzymuje się CO_3Ba . Jeżeli resztę oblać małemi ilościami wody, wtedy CO_3K_2 i CO_3Na_2 przejdą do roztworu i mogą być oddzielone od MgO i CO_3Ba . Rozpuszczone $CO_3K_2 + CO_3Na_2$ zadaje się HCl , podparowywa do suchości, słabo przepala. Z otrzymanemi $KCl + NaCl$ postępuje się według §. 18. I. Zważone jednak $KCl + NaCl$ potrzeba zbadać na zawartość MgO i jeżeli się takowa okaże, oznaczyć jej ilość i wprowadzić odpowiednią poprawkę.

Dla oddzielenia MgO od $BaCO_3$ pozostałość rozpuszcza się w HCl i strąca BaO za pomocą SO_4H_2 , filtruje, a w filtracie oznacza MgO w postaci $P_2O_7Mg_2$ według §. 20. 5.

5. Oznaczenie Fe_2O_3 : jeżeli glina zawiera większe ilości FeO lub Fe_2O_3 , to oznacza się je zwykle w oddzielnej próbie gliny mianowaniem, przelicza na Fe_2O_3 i odejmuje od wagi $Al_2O_3 + Fe_2O_3$, znalezionej w §. 54. 2. przez co otrzyma się wagę czystej Al_2O_3 .

6. Oznaczenie CO_2 uskutecznia się według §. 20. 6. I—III.

7. Oznaczenie wody: jeżeli glina nie zawiera ciał organicznych, ani FeO , ani węglanów, oznacza się wodę przez słabe przepalenie gliny, odważonej w tygielku platynowym. Jeżeli jednak są węglany, FeO , ciała organiczne, ten sposób się nie nadaje, gdyż $CaCO_3$, $MgCO_3$ wydzielają CO_2 , FeO przechodzi w Fe_2O_3 , a ciała organiczne spalają się z wydzieleniem C , CO_2 , H_2O ; wtedy trzeba uciekać się do oznaczenia wody analizą elementarną.

§. 55. B. Jeżeli pod działaniem SO_4H_2 część gliny się rozkłada, wtedy jedną jej część analizuje się według A, drugą zaś według B.

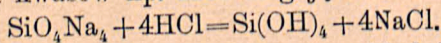
1. Oznaczenie SiO_2 : odważonych 0.5 gr mialkiej gliny, wysuszonej przy 100^0 mięsza się w tyglu platynowym z 2—3 gr mieszaniny $CO_3Na_2 + CO_3K_2$ (5:7) i stapia na dmuchawce tak długo (20—30 minut), dopóki masa nie przestanie wydzielać CO_2 i dopóki glina nie rozpuści się całkowicie w płynnej masie. Gorący tygiel stawia się na żelazną taflę, przez co masa lepiej odstanie od ścian. Stopioną zimną masę rozpuszcza się w wodzie (20—30 częściach) w zlewce i ogrzewa na kąpieli wodnej, do-

lewa HCl, dopóki nie przestanie wydzielać się CO₂. Masę rozpuszczoną podparowywa się na kąpieli wodnej do suchości, ogrzewa do 120–150°, rozpuszcza w wodzie i za pomocą HCl strąca SiO₂, którą się oznacza tak samo, jak w §. 54., A. 1. Dla upewnienia się, że wydzielona SiO₂ nie zawierała innych tlenków, potrzeba, po odlaniu przez filtr płynu, pozostałą na miseczce krzemionkę zadawać 2–3 razy HCl i dopiero zebrać na filtrze, dobrze przemyć gorącą wodą, wysuszyć, przepalić i zważyć.

Przy stapianiu krzemianów nierozpuszczalnych z CO₃Na₂ + CO₃K₂ zachodzi reakcja:

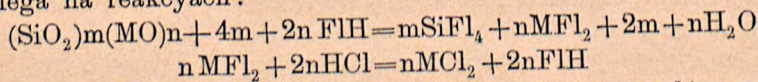
$$(\text{SiO}_3)_m(\text{MO})_n + 2\text{CO}_3\text{KNa} = \frac{m}{2}\text{Si}(\text{OK})_4 + \frac{m}{2}\text{Si}(\text{ONa})_4 + n\text{MO} + 2\text{CO}_2$$

t. j. nierozpuszczalne krzemiany np. glinowe, żelazowe, zostaną przeprowadzone w rozpuszczalne krzemiany K₂O i Na₂O, a te pod działaniem kwasów np. HCl ulegają rozkładowi np.



Na tej zasadzie w części gliny, nierozkładającej się działaniem SO₄H₂, można oznaczyć całkowitą zawartość krzemionki. W filtracie zaś od krzemionki można oznaczyć wszystkie inne składniki, z wyjątkiem K₂O + Na₂O, w sposób ten sam, co i pod §. 54. A.

§. 56. C. Część gliny nierozkładalna SO₄H₂ może zawierać w sobie K₂O + Na₂O; ponieważ zaś do oznaczenia SiO₂ w §. 55., B. użyto dodatek CO₃KNa, przeto niemożliwym jest oznaczenie tych pierwiastków w sposób wyżej podany i potrzeba uciekać się do innego sposobu, do rozkładania krzemianów takich za pomocą gazowego lub płynnego F1H, lub F1Am. Rozkład ten polega na reakcyach:



t. j. krzemionka SiO₂ daje gazowy SiF₄, a tlenki metalów przechodzą w fluorki, które następnie pod działaniem HCl przechodzą w chlorki, z wydzieleniem F1H gazowego; w podobny zupełnie sposób działa i F1Am. Tym sposobem nie wprowadza się ani K₂O, ani Na₂O, a jeżeli one są w glinie, można je więc oznaczyć.

1. Oznaczenie K₂O + Na₂O: a. po odważeniu 0.5–1 gr gliny badanej, wysuszonej przy 100°, przepala się ją słabo w tygielku platynowym, studzi i następnie drucikiem platynowym mięsza z 8–10 cz. suchego, krystalicznego F1Am; zwilża

kilku kroplami wody, daje postać przez pewien czas, następnie ogrzewa na kąpeli wodnej do zupełnego wysuszenia masy. Suchą masą ogrzewa się na płomyku gazowym dotąd, dopóki nie przestaną wydzielać się pary. Przepaloną masę oblewa się SO_4H_2 dla przeprowadzania MFl_2 w SO_4M ; nadmiar SO_4H_2 oddala się przez słabe przepalenie masy i pod koniec rozpuszcza się w HCl ; otrzymana się roztwór, w którym można według §. 81. I. II. oznaczyć $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ występujące w glinie; b. odważoną ilość 1—2 gr mialkiej, wysuszonej przy 100° gliny oblewa się w misce platynowej stężonym roztworem FlH , albo jeszcze lepiej mieszaniną z 1 cz. SO_4H_2 (50—60%) i 2—3 cz. stężonego FlH i ogrzewa się prawie do wrzenia. Zwykle wystarcza 10—20 minut ogrzewania do zupełnego rozkładu. Po rozkładzie paruje się masę do suchości, ogrzewa słabo na płomyku dla wydzielenia nadmiaru SO_4H_2 i po ostudzeniu oblewa $\text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$ i ogrzewa dość długo, aż cała masa całkowicie się rozpuści; jeżeli pozostanie reszta nierozpuszczalna, będzie to dowodem niedokładnego rozkładu gliny, lub obecności SO_4Ba . W pierwszym razie należy rozkład $\text{FlH} + \text{SO}_4\text{H}_2$ powtórzyć z pozostałą resztą. W roztworze w HCl oznacza się $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ według §. 18. I. II.

Mechaniczna analiza piasku, ziemi, gliny.

§. 57. Mechaniczna analiza ziemi, piasku, gliny ma na celu rozdzielenie tych ciał na składniki o różnej wielkości ziarn i oznaczenie stosunku tych składników. Do tego celu można dojść dwojakim sposobem: albo przez *przesiewanie* badanych ciał, albo przez *odilanie*, *odmulanie* lub t. zw. *szlamowanie* o wiele dokładniejsze od przesiewania.

1. **Przesiewanie** uskutecznia się przez system sit, z których każde ma różną wielkość oczek, począwszy od największych do najmniejszych; na każdym sicie zatrzymują się ziarna, większe od wielkości oczek sita; ziarna te zbiera się i waży. Sita *Knoppa* mają po 160 mm średnicy i składają się z 5 sit mosiężnych, oprawnych w pierścienie cynkowe i posiadają wielkość oczek o średnicy: 0,5, 1, 2, 4, 7 mm. Sita *Kühna* posiadają 80 mm średnicy, sita są z blachy mosiężnej świdrowanej, oprawne w pier-

ścienie cynkowe; wielkość oczek wynosi: 1, 2, 3, 4, 5 mm. Sita Müllera mają 55 mm średnicy; blachy mosiężne są dokładnie świdrowane i są trojakięgo rodzaju: 3-sitowe sito posiada wielkość oczek: 0,5, 1 i 2 mm; 4-sitowe sito ma oczka o: 0,25, 0,5, 1 i 2 mm; 5-sitowe sito posiada wielkość oczek: 0,20, 0,5, 1, 2, 5 mm. Każdy z tych systemów sit jest zaopatrzony w pokrywę i naczynie zbiorne dla chwytania najdelikatniejszych części ciała badanęgo. Sitowy przyrząd odmulający Wolffa str. 125. składa się z sit o wielkości oczek: 0,1, 0,25, 0,5 i 1 mm i ze szcotek obracających się wewnątrz na sitach i rozcierających badane ciało. Doświadczalne stacye rolnicze niemieckie na zjeździe w Bremie 1890 r. przyjęły następujące sita: 1. z blachy mosiężnej polerowanej, sita 3 o średnicy 150 mm, wysokości 60 mm, składające się z siatek mosiężnych Nr. 50 i 100 E, oraz z gazy jedwabnej Nr. 16 z pokrywą i naczyniem zbiorne fig. 42.;



fig. 42.

2. sito z blach mosiężnych dokładnie świdrowanych, trzy sita mają kolejno oczka o wielkości: 1, 2 i 3 mm.

Wykonanie tak się skutecznia: 100 gr ziemi, przeszechlej na powietrzu, rozgniecionęj palcami, lub w moździerzku tłuczkiem drewnianym daje się na górne sito, składające się z 5 sit o wielkości oczek: 5, 2,5, 1, 0,5, 0,25 mm i przesiewa; grubsze kawałki można rozgniatać palcami. Resztę z każdego sita waży się. Otrzymano np. rezultaty:

Na 1 sicie, oczka 5 mm zostało 26,56 gr=26,56% żwiru grubęgo—Grobkies.
 Na 2 sicie, oczka 2,5 mm zostało 12,12 gr=12,12% żwiru średnięgo—Mittelkies.
 Na 3 sicie, oczka 1 mm zostało 15,47 gr=15,47% żwiru drobnęgo—Feinkies.
 Na 4 sicie, oczka 0,5 mm zostało 6,91 gr= 6,91% piasku grubęgo—Grobsand.
 Na 5 sicie, oczka 0,25 mm zostało 7,06 gr= 7,06% piasku średn.—Mittelsand.
 Przez 5 sito, przeszło w całości 30,88 gr=30,88% ziemi—Feinerde.

To pojęcie ziemi nie jest ustalonen: *M. Fesca* za ziemię bierze to, co przechodzi przez sito 4 mm; *Wolff, Schöne* — co przez sito 3 mm; *Grandeau* — przez sito 1 mm, *Knopp* — przez sito 0,25 mm, *Wahnschaffe* — przez sito 2 mm. Przy analizach tych trzeba zatem zawsze podawać wielkość oczek w systemie sit, a szczególniej ostatnięgo sita, aby wiedzieć, co dany chemik pojmuje pod wyrazem ziemia.

§. 58. **Odlanie** polega na rozdzielaniu ciała na ziarna różnej wielkości według ich ciężaru, już to na zasadzie samego ciężaru ziarn w wodzie, już też na zasadzie ciężaru i szybkości przepływającej wody t. j. siły, której potrzeba do podniesienia pewnego ziarna o pewnej ciężkości. Do tego rozdzielania, mniej lub więcej dokładnego, używamy szereg aparatów, z których główniejsze tu podamy:

1. **Flaszka Benningsena** fig. 43. składa się z kolby szklanej z długą szyją cylindryczną, której górna część jest podzieloną na *cc.* Do flaszki daje się 10*gr* ziemi, od 2*mm*, z wodą, zamyka korkiem, kluczi i odwraca, przez 10 minut nachyla flaszkę, to w tę, to w ową stronę i po 1 godz. odczytuje objętość grubszych i drobniejszych części ziemi w *cc.*

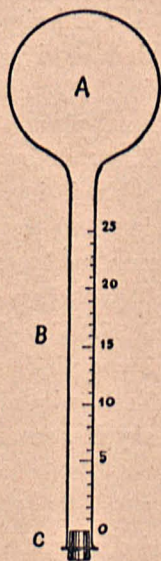


fig. 43.

2. **Cylinder Kühna** składa się z cylindra 28 *ct* wysokości, 8.5 *ct* średnicy, posiadającego w odległości 5 *ct* od dna rurkę na 1.5 *ct* szeroką, zamykaną korkiem kauczukowym. 30 *gr* ziemi — od 2 *mm* — gotuje się na miseczce przez 1 godzinę z wodą, dla rozluźnienia pojedynczych części i po ustudzeniu wlewa do cylindra, dopełnia wodą do znaku. Zawartość cylindra dobrze mięsza i po 10 minutach odpuszcza przez rurkę boczną najdrobniejsze części ziemi do miski porcelanowej. Robotę tę powtarza się dotąd, aż woda zacznie odpywać klarowna, bez mętu. Do cylindra daje się wody, zamyka szczelnie, dobrze mięsza i odpuszcza teraz po 5 minutach, znów z powtarzaniem aż do otrzymania klarownej

wody. Resztę z cylindra daje do miski, paruje, suszy i waży po 12 godzinach stania na powietrzu, daje na sита 1 *mm* i 0.5 *mm*. Tym sposobem daną ziemię rozdziela on na:

1. ziarna większe od 2 *mm* średnicy . . . żwir gruby
2. ziarna od 1 do 2 *mm* średnicy . . . żwir mialki
3. ziarna od 0.5 do 1 *mm* średnicy . . . piasek gruby
4. ziarna drobniejsze od 0.5 *mm* śred. . . piasek drobny
5. cząstki spławialne glina, humus, mułek i t. d.

3. Przyrząd Kühna składa się z cylindra **A** fig. 44. 40 *ct* wysokości, 6 *ct* w świetle, do cylindra tego daje się 30 *gr* ziemi, od 2 *mm* — jak poprzednio gotowanej, dolewa wody tyle, aby po włożeniu korka szklanego pozostała tylko większa bańka powietrza. O 200 *mm* od powierzchni wody niżej robi się znak **a**

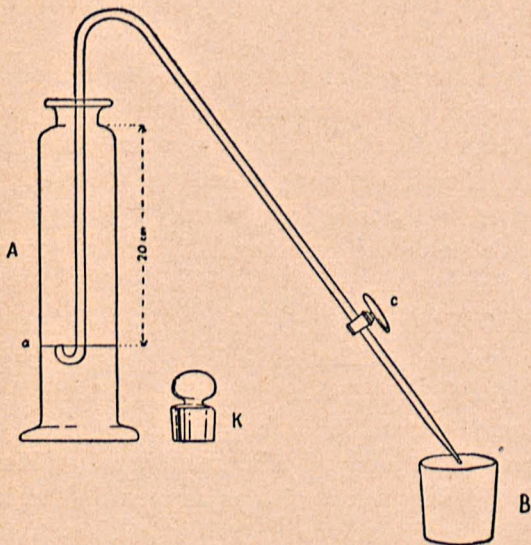


fig. 44.

z papieru. Zawartość cylindra dobrze kłuci, stawia prostopadłe, otwiera, zakłada syfon **a b c** wypełniony wodą i zamknięty kranikiem **c** i po upływie 100 sek. odpuszcza płyn aż do **a**. Znow dolewa wody, kłuci i po upływie 100 sek. odpuszcza wodę syfonem, tę robotę powtarza się dotąd, dopóki w cylindrze po 100 sek. nie bę-

dzie woda zupełnie klarowna. Toż samo powtarza się dla czasu 50 sek. Z resztą postępuje jak poprzednio.

4. Przyrząd Tad. Sikorskiego ¹⁾ jest połączeniem cylindra *Kühna* i flaszki *Benningsena* fig. 45; 10 *gr* ziemi, uwolnionej od kamyków, roślin, gotuje się z wodą i przez lejek wlewa do przyrządu, dolewa wody do znaku, 20 *ct* ponad spust boczny wysoko, zakłada korek, kłuci, mięsza, ustawia prostopadłe i po upływie 1000 sek. = 16 min. 40 sek. spuszcza części spławialne (drobniejsze od 0.01 *mm*; szybkość opadania = 0.2 *mm* na 1 sek.), robotę, jak poprzednio, powtarza się aż do otrzymania czystej wody. Resztę zostającą w przyrządzie, rozdziela się dalej na: 1. *pył* o grubości ziarn od 0.01 do 0.05 *mm*, szybkości opadania 2 *mm* na 1 sekundę, zatem w przyrządzie całkowity czas opadania = 100 sek.; 2. *piasek mialki* o grubości ziarn od 0.05 do

¹⁾ Wyrabia *Kappus & Simek* w Pradze czeskiej.

0.10 mm, szybkość na 1 sek.=7 mm, czas opadania=29 sekund ;
 3. piasek drobny o grubości ziarn 0.1—0.2 mm, szybkość opadania
 na 1 sek.=25 mm, całkowity czas opadania=8 mm na 1 sek. ;

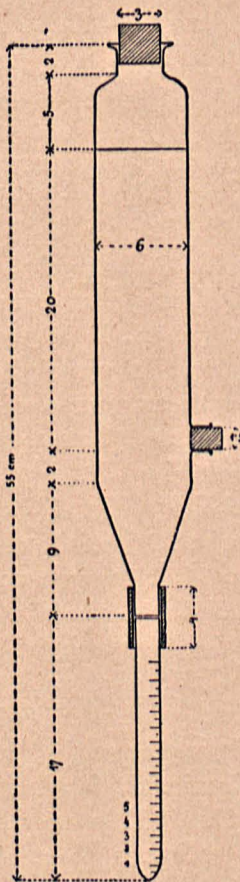


fig. 45

4 piasek średni i grubo o wielkości ziarn, większych nad 0.2 mm zostaje w przyrządzie. Po odmuleniu części spławialnych i każdego gatunku piasku odczytuje się objętość reszty piasku w rurce kalibrowanej, ażeby z każdego 2 kolejnych odczytań oznaczyć objętość każdego gatunku piasku w cc. Ponieważ przekonano się, że 1^{cc} pyłu waży=1.328 gr; piasku miążkiego=1.448 gr, drobnego=1.515 gr, a piasku średniego i grubego=1.612 gr, przeto z objętości możemy przejść do wagi. Przykład: 10 gr ziemi, po odpuszczeniu części spławialnych, dało przy pierwszym odczytaniu 5.6^{cc}; po odmuleniu pyłu odczytano—4.1^{cc}; po piasku miążkim—1.9^{cc}; po piasku drobnym—1.1^{cc}. Zatem, uwzględniając różnice odczytań i wagi 1^{cc} ziarn danych, mamy :

pyłu	5,6—4,1	×1,328	=1,992 gr	=19,9%
piasku miążkiego	4,1—1,9	×1,448	=3,186 gr	=31,9%
piasku drobnego	1,9—1,1	×1,515	=1,212 gr	=12,1%
piasku średn.i grub.	1,1	×1,612	=1,773 gr	=17,7%
			razem	=81,6%

czyli części spławialnych zatem będzie =
 100—81.6=18.4% w danej ziemi.

5. Przyrząd Fr. Schulze: 30 gr gliny, przeleżalej na powietrzu, z 2—3 razy większą objętością wody gotuje się przez 1 godz. dla rozluźnienia pojedynczych części i daje do szampanki A fig. 46. na 20 ct wysokości, o 7 ct średnicy w górze, zaopatrzonej w odlewek C i lejek B 40 ct długi 7 mm średnicy mający, a u góry 7 ct szeroki. Lejek ten na dole kończy się ostrzem, o otworze 1.5 mm; glinę spłukuje się tak, aby szampanka wypełnioną była prawie do połowy — następnie ze zbiornika na 10 l objętości, umie-

szczonego nad lejkiem **B** przy pomocy kranika wpuszcza się przez lejek do szampanki wodę tak, aby różnica wysokości wody w lejku **B** i w szampance przy **C** wynosiła 20 *ct*. Wypływającą z najdelikatniejszymi częściami gliny wodę zbiera się do naczynia podstawionego pod **C**. Robotę prowadzi się dotąd,

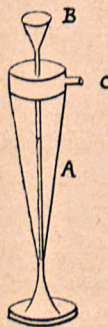


fig. 46.

dopóki woda z **C** nie ukaże się klarowną. Wyjmuje potem lejek, odlewa z osadu klarowną wodę, a resztę paruje się na misce i waży, jako *piasek* — Streusand. Płyn odilony stoi 6 godzin, odlewa płyn klarowny, resztę daje do szampanki i nanowo szlamuje *mniejszą* szybkością tak, aby woda w lejku **B** stała 5–6 *ctm* nad poziomem odpływu wody z **C**. Odila się tu, aż do otrzymania wody klarownej. Resztę z szampanki paruje się i waży jako *pył* — Staubsand. Ilość *glinki*, Thonsubstanz, znajduje się ze straty z uwzględnieniem zawartości *wody*, którą się oznacza przepaleniem

oddzielnej próbki gliny, wysuszonej na powietrzu. Tym sposobem rozdzielamy glinę na: piasek, pył, glinę i wodę.

6. Przyrząd Knoppa składa się z cylindra **A** fig. 47. zao-

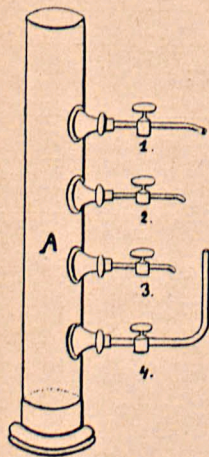


fig 47:

patrzonego w 4 rurki **1, 2, 3, 4** z kranikami szklannymi, odległe od siebie i od dna co 10 *ct*. Rozgotowaną ziemię, przesłaną przez ostatnie sito, daje się do cylindra, dopełnia wodą do wysokości 4 *ct* nad rurką **1** i miesza dokładnie pałeczką szklanną, zgiętą na końcu w pierścien. Po 5 min. stania spuszcza się mętną wodę przez rurkę **1**, po następnych 5 min. otwiera rurkę **2**, po dalszych 5 min. rurkę **3**. Powtarza się tę robotę tak długo, aż w cylindrze po zamięszaniu otrzyma się wodę czystą. Po powtór-
nem otwarciu rurki **3**, spuszcza się całą wodę do poziomu **3**, daje odstać, a zapomocą rurki **4** zlewa wodę z ponad osadu czyli piasku *miałkiego*. Najdelikatniejszą część nazywa się tu *pyłkiem*. Pyłek ten można oznaczyć z wód

odilających, zbierając go na filtrze, susząc i ważąc — albo też z różnicy, czyli straty.

7. Prędkie sposoby analizy ziemi, dający pojęcie o uziarnowaniu jej, o zawartości gliny w ziemi, polegają na tem, że

25–30 gr ziemi kłuci się mocno w rurce kalibrowanej z 1⁰/₀ roztworem NH_4Cl i po opadnięciu obserwuje się zmianę objętości jej w odniesieniu do objętości ziemi wysuszonej na powietrzu. Czyste ziemie piaszczyste nie zmieniają wcale swej objętości; ziemie drobno-piaszczyste zmniejszają objętość o kilka procent; gdy ziemie gliniasto-piaszczyste zwiększają objętość o 10–20⁰/₀; ziemie o średniej zawartości gliny i humusu, zatem dobre pod względami fizycznymi, zwiększają objętość o 30–50⁰/₀, a ziemia lepka gliniasta powiększa ją do 100⁰/₀.

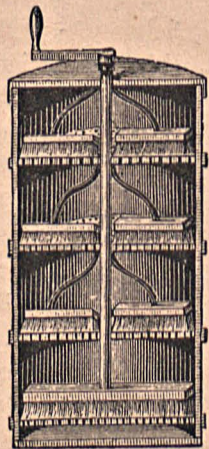


fig. 48.

8. **Sito W. Wolffa** fig. 48. służy również do szybkiego orientowania się o składzie badanej ziemi pod względem zawartości grubszych i drobniejszych składników. 25–30 gr ziemi, od 3 mm, gotuje z wodą dla rozluźnienia składników i daje na sita z ruchomymi szczotkami i wielkością oczek 1, 0.5, 0.25 i 0.10 mm, a najdrobniejsze tu otrzymane części poddaje odilaniu we flasce lub w cylindrze. Flaszka do odilania *Wolffa* jest cylindryczna, objętości 1 l, wysoka 20 cm. W szyję flaszki wchodzi korek z syfonem, dochodzącym prawie do dna i na końcu

zagiętym do góry. Najdrobniejsze części, po przejściu ostatniego sita, daje się do flaszki, napełnia wodą do 18 *ct* wysokości, dobrze kłuci, daje postać przez 1 godz. i płyn mętny ściąga syfonem z nad osadu. Następnie ściąga po 30, potem po 15, a w końcu po 5 minutach stania. Każdą robotę ściągnięcia powtarza 3 razy do dojścia do wody klarownej.

9. **Przyrząd Noebela** składa się z 4 lejków 1, 2, 3, 4, fig. 49., których objętość wyraża się stosunkiem = $1^3 : 2^3 : 3^3 : 4^3 = 1 : 8 : 27 : 64$. Z rurki **D** odplywa woda tak, że 9 litrów przepływa w 40 minut; rurką **A** dopływa woda, rurką **Re** odplywa nadmiar wody, przez co w **B** utrzymać można stały poziom wody, stałe zatem jej ciśnienie w aparacie. Kranikiem **K** reguluje się właśnie dopływ wody tak, aby otrzymać przepływ 9 l na 40 minut. 50 gr ziemi zagotowanej, od 0.1 mm daje się do lejka 2, lejek 1 napełnia się wodą, również lejki 3 i 4 do górnego brzegu i łączy wszystkie; z kranika **K** puszcza się wodę, a gdy jej przejdzie

9 l w 40 minut, zamyka kranik, reszty z każdego lejka przenosi na miski, paruje i waży. Ilość części spławialnych otrzymuje

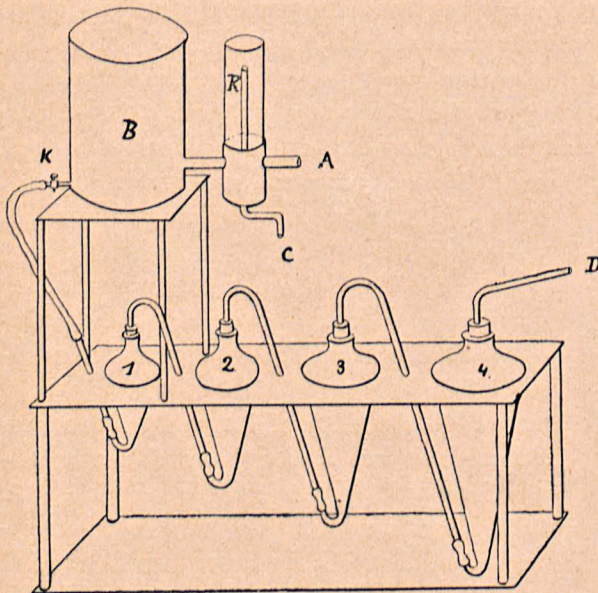


fig. 49.

się z różnicy, odejmując zważone reszty od ilości wziętej do badania ziemi.

10. Przyrząd Schoene - Ortha

składa się z istotnej części N z dołu do 50 *ct* stożkowatej, dalej na długości 10 *ct* cylindrycznej, a wewnątrz równo 5 *ct* szerokiej. Część stożkowata ma na dole średnicę nie mniejszą nad 4 *mm*,

u góry 5 *ct*, dolne zagięcie również nie może być węższe od 4 *mm*. W szyi aparatu N na korku kauczukowym osadzony jest piezometr P przeszło 1 *m* długi, służący za rurę wypływową i za miernik ciśnienia; z wysokości stanu wody w P można sądzić o szybkości przebiegu wody w N. Wewnętrzna średnica P wynosi 3 *mm*, zewnętrzna 7—10 *mm*; zagięcia są pod kątem 40—45°. Otwór w dolnym zagięciu piezometru = 1.5 *mm* średnicy; większym nad $1\frac{2}{3}$, mniejszym od 1.5 *mm* on być nie może. Skala piezometru zaczyna się od otworu i jest tak urządzona:

na wysokości 0— 5 <i>ct</i>	podzielona na milimetry
5— 10 <i>ct</i>	„ co $\frac{1}{4}$ centimetra
10— 50 <i>ct</i>	„ co $\frac{1}{2}$ „
50—100 <i>ct</i>	„ co 1 „

Piezometr taki daje szybkość prądu wody = 0.2—4 *mm* na sekundę, co wystarcza zupełnie dla ziemi, dla gliny trzeba mniejsze brać szybkości. Wodę dopuszcza się przez S, nadmiar jej spływa przez CB, tym sposobem można utrzymać w A stały poziom wody i łatwiej regulować jej ciśnienie, a tem samem i szybkość prze-

plywu przez przyrząd. Z naczynia **A** przez **K** i **M** dopuszcza się wodę do **N**, gdzie umieszcza się ziemię lub glinę, poddawaną odilaniu. Wyływającą wodę z miarłem zbiera się w zlewce **O**. Do przyrządu tego należy i małe sitko 5 *ct* średnicy, 5 *ct* wysokości, z siatki mosiężnej, oczka o 0.2 *mm*.

Przed użyciem przyrząd trzeba wypróbować: na dole cylindrycznej części **N** robi się znak, napelnia przez **K** i **M** przyrząd wodą do tego znaku, zamyka **K**; następnie do części cylindrycznej dolewa się z biurety wodę w oznaczonych ilościach i mierzy wysokość każdej dodanej ilości wody — tem się sprawdzi cylindryczność górnej części naczynia **N**. Jeżeli naczynie okaże się cylindrycznem i jeżeli np. Z^{cc} wody podnosi poziom o h *ct*, wtedy średnica naczynia będzie $D = \sqrt{\frac{4 \cdot Z}{\pi \cdot h}}$. Jeżeli np.

200^{cc} wody podnosi się o 9 *ct* to, oznaczając średnicę przez D , będzie $200 = 90 \times \frac{3,141}{4} \times D^2$ z kąd $D = \sqrt{\frac{4 \times 200}{3,141 \times 90}}$

5,32 *ct*, a przekrój naczynia będzie $Q = \pi r^2 = 3,141 \times (\frac{1}{2} \times 5,32)^2 = 24,225$ *ct*². Potem trzeba powyznaczać zależność pomiędzy ilościami wyływającej wody a ciśnieniem w **P**. Ponieważ hydrodynamika uczy, że ilości plynu Q' i Q'' , wyływające przez ten sam otwór, są proporcjonalne do pierwiastków kwadratowych ciśnień h' i h'' , przeto będzie $h' : h'' = Q_{,2} : Q_{,2}$, a z uwzględnieniem atrakcyi kapilarnej piezometru i oporu, doznawanego przy

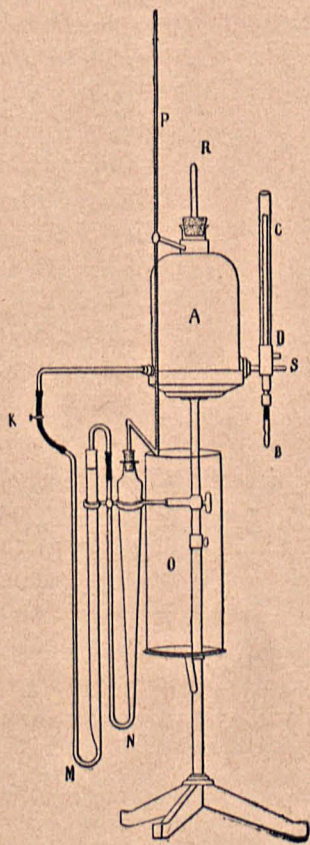


fig. 50.

wyplywie plynu przez wązki otwór, będzie: $h, - C : h,, - C = Q_{,2} : Q_{,2}$ gdzie C oznacza stałą, wyznaczoną doświadczeniem. Przy tych wyznaczeniach potrzeba przyrząd puścić w ruch i gdy ciśnienie w piezometrze będzie stałem, potrzeba przez oznaczony

czas t sekund chwycić i zmierzyć ilość a wypływającej wody, wtedy na 1 sek. będzie przepływać $Q = \frac{a}{t}$ cc. Jedno oznaczenie robi się dla niskich 2—3 ct , drugie dla wysokich około 100 ct ciśnień, wtedy otrzyma się dane dla obliczenia C , gdyż z poprzedniego wzoru otrzymamy:

$$C = \frac{Q^2, h_1 - Q^2, h_2}{Q_1^2 - Q_2^2} \text{ ct.}$$

obserwowana wysokość		obserwowana ilość wody wypływającej		wysokość, odpowiadająca kapilarnej atrakcyi
h_1, ct	h_2, ct	Q_1, cc	Q_2, cc	$C \text{ ct}$
1,6	60	0,406	4,80	1,18
1,6	80	0,406	5,53	1,21
1,6	100	0,406	6,13	1,17
1,8	60	0,484	4,80	1,21
1,8	80	0,484	5,53	1,19
1,8	100	0,484	6,13	1,19
2,0	60	0,548	4,80	1,23
2,0	80	0,548	5,53	1,23
2,0	100	0,548	6,13	1,21

średnio = 1,20

Gdy wartość C wyznaczono, można już dalej wyznaczyć rzeczywiste ciśnienie h_n potrzebne dla przepływu danej ilości wody Q_n , wtedy będzie: $h_n = Q_n^2 \frac{h - C}{Q_n^2} + C \text{ ct}$, a także ilość Q_n dla danego ciśnienia h_n , wtedy mieć będziemy:

$$Q_n = \sqrt{h_n - C} \cdot \frac{Q}{\sqrt{h - C}} \text{ cc.}$$

Ilości Q przepływające w sekundę, przepływają naturalnie w tym czasie dowolny przekrój aparatu odilającego; jeżeli D jest średnicą aparatu, wtedy $Q = \frac{\pi v}{4} D^2 \text{ ct}$, zatem szybkość $v = Q \frac{4}{\pi D^2} \text{ ct}$.

Oznaczonym szybkościom odpowiada oznaczona wielkość ziarn przy prawie stałym ich ciężarze właściwym i kulistości ziarn. *Schoene* okazał, iż w granicach szybkości 0.1—12 mm/sek .

średnica d kulistych ziarn kwarcowych może być wyrażona wzorem: $d=0,0314v\frac{7}{11}mm$.

Pomiary mikroskopowe okazały, że dla kulistych ziarn kwarcowych, wielkość ziarn odpowiada takim szybkościom:

szybkość 0.2 mm/sek = niżej 0.01 mm średn. ziarn

0.5 mm/sek = 0.01—0.02 mm " "

2.0 mm/sek. = 0.02—0.05 mm " "

7.0 mm/sek. = 0.1—0.5 mm " "

Zależność pomiędzy ciśnieniem, czasem, ilością wypływającej wody i szybkością przepływu wyraża następująca tablica:

Wysokość ciśnienia	1000 ^{cc} wypływa w czasie	Ilość wody wypły- wająca w sekundach	Szybkość w przekroju kołowym przyrządu odi- lającego o średnicy	
			$D=3.227$ ct	$D=4.489$ ct
h ct	t sek	Q cc	v mm	v mm
1,5	2848	0,351	0,43	0,22
1,7	2224	0,450	0,55	0,28
1,9	1954	0,512	0,63	0,32
2,25	1650	0,606	0,74	0,38
2,50	1478	0,678	0,83	0,43
2,75	1367	0,733	0,90	0,46
3,0	1190	0,840	1,03	0,53
4,0	972	1,029	1,26	0,65
8	616	1,623	1,98	1,02
10	540	1,852	2,26	1,17
15	425	2,353	2,88	1,49
20	364	2,747	3,36	1,73
30	301	3,32	4,06	2,10
40	256	3,90	4,77	2,46
50	228	4,38	5,35	2,77
60	208	4,80	5,87	3,03
70	192	5,20	6,36	3,29
80	181	5,53	6,76	3,49
90	170	5,87	7,18	3,71
100	163	6,13	7,49	3,87
110	155	6,46	7,90	4,08
120	148	6,74	8,24	4,20
130	142	7,02	8,58	4,43
140	137	7,29	8,91	4,61
150	133	7,54	9,22	4,76
160	129	7,77	9,50	4,91

Można dalej obliczyć, jakiego potrzeba ciśnienia użyć, aby otrzymać wskazaną szybkość; z poprzednich wzorów mamy:

$$h_n = \left\{ v_n \frac{\pi}{4} D^2 \right\}^2 \cdot \frac{h-C}{\left(v \frac{\pi}{4} D^2 \right)^2} + C, \text{ z kąd } h_n = v_n^2 \cdot \frac{h-C}{v^2} + C$$

Oznaczając wysokości ciśnienia jako odcięte, szybkości jako rzędne, można otrzymać krzywą, dającą ciśnienia i szybkości — z których dowolnie można korzystać.

Materyał, który mamy poddać odilaniu, potrzeba przygotować t. j. oddzielić przedewszystkiem ciała organiczne odilaniem przy glinie, lub wypalaniem przy ziemi. Glinę *Schoene* gotuje przez 1 godz. z $H_2O + 1\%$ KOH; węglany oddziela za pomocą HCl i kwas ten oddala wodą. Gliny bogate w wapno poddaje podwójnemu odilaniu: przed i po oddzieleniu wapna. Jeżeli oddalono ciała organiczne i wapno — wtedy materyał trzeba wygotować w wodzie; po wygotowaniu wybiera się grubsze kawałki, by one otworu odilacza nie zatykały; wygotowaną masę przelewa przez sitko do N, na sitku masę wymywa wodą przy pomocy pędzelka; resztę z sita waży się, lub dołącza do reszty w N po odilaniu i wspólnie później po wysuszeniu waży. Odilanie prowadzi się przy różnych szybkościach: dla szybkości do 0.2 mm na 1 sek. odbiera się 2 litry płynu, dla szybkości 0.2—0.5 mm i dla 0.5—1 mm po 4 litry, dla szybkości większych nad 1 mm po 5 litrów. Im więcej użyje się wody dla poszczególnych szybkości, tym większą będzie dokładność odilania. Odebrane płyny powinny się odklarować, płyn klarowny ściąga się, osad paruje na misce i waży. Płyn I., przepływający przy najmniejszej szybkości, trudno osiada, przeto do niego dodaje się 1—2% CO_3AmH na ilość wody, albo lepiej mętny płyn paruje się do suchości i waży. Resztę z N wyjmuje się, suszy i waży. Dla ziemi dobiera się zwykle szybkości: I—0.05, II—0.5, III—1.0, IV—2.0, V—3.0 mm na 1 sek.; dla gliny trzeba brać szybkości jeszcze mniejsze, z początku 0.01 mm/sek. Seger dla trzech glin z Neuhoft pod Stralsundem otrzymał np. rezultaty:

1. gliny niżej 0.01 mm	60,8%	62,9%	62,2%
2. mułku, Schluf, 0.01—0.02 mm	9,6%	9,3%	6,8%
3. pyłu 0.02—0.04 mm	19,0%	12,9%	15,2%
4. piasku mialkiego 0.04—0.2 mm	10,3%	15,2%	13,1%
5. piasku grubego wyżej 0.2 mm	0,3%	0,7%	1,7%
Razem	100,0%	100,0%	100,0%

W o d a.

§. 59. 1. Oznaczenie stałej pozostałości. 300—500^o wody paruje się na misce platynowej do sucha, suszy przy 100^o i waży; suszy następnie przy 140^o powtórnie waży; suszy przy 180^o i trzeci raz waży. To kilkakrotne suszenie i ważenie konieczne z tego powodu, że i ciała organiczne, i niektóre sole tracą trudno wodę hygroskopijną lub krystalizacyjną: CaSO₄ przy 110—120^o, MgSO₄ przy 150—180^o; CaCl₂, MgCl₂ jeszcze przy 180^o nie oddają całkowicie wody, lecz mimoto nie można brać wyższej t^o nad 180^o, gdyż rozkładałyby się już ciała organiczne. Każde suszenie prowadzi się do stałej wagi, a rezultat przelicza na 100,000 cz. wody. Woda np. okazuje przy 100^o —153.7 cz., przy 140^o—148.7 cz., przy 180^o—144.7 cz. stałej pozostałości.

2. Oznaczenie sumy ciał mineralnych. Stałą pozostałość z poprzedniego oznaczenia przepala się do zniknięcia ciemnego zabarwienia, zwilża CO₃Am₂, zwolna paruje, słabo przepala, potwarza to kilka razy i waży. Różnica, między poprzednim a tem drugim oznaczeniem, da w przybliżeniu ilość ciał *organicznych*, a sama waga pozostałej po wypaleniu reszty daje ilość ciał *mineralnych*. Sposób ten jest niedokładny, gdyż sole kwasów NO₃H, NO₂H, SO₄H₂ wobec ciał organicznych ulegają rozkładowi, sole amonowe ulatniają się, a inne chlorki przechodzą w chlorki zasadowe. Sole kwasów organicznych przy przepalaniu dają CO₃M, a te mogą dać MO np. CaO, MgO; dla przeprowadzenia CaO, MgO w CaCO₃, CO₃Mg dodaje się CO₃Am₂. Tu też dopiero może się wydzielić reszta wody krystalizacyjnej.

3. Oznaczenie ciał zawieszonych. 2—3 litrom wody daje się stać kilka dni w zimnem miejscu dla opadnięcia osadu, filtruje przez filtr przemyty HCl, H₂O, wysuszony przy 100^o i zważony, obmywa destylówką naczynie, aby na filtrze zebrać cały osad; filtr suszy się przy 100^o i waży. Ogólna waga, bez wagi filtra, da ilość ciał zawieszonych. Sposobem pod 2. podanym można w tych ciałach oznaczyć ciała *mineralne* i *organiczne*, jeżeli ciała zawieszane wraz z filtrem przepalić w tyglu platynowym.

4. Oznaczenie twardości wody polega na zachowaniu się alkoholowego roztworu mydła potasowego względem soli CaO i MgO, z którymi mydło potasowe wchodzi w reakcyę i daje

nierozpuszczalne mydła Ca i Mg, a nadmiar zaś mydła potasowego, po związaniu całkowitem CaO i MgO, da obfitą pianę przy kluceniu z badaną wodą. Roztworem mydła potasowego można oznaczać ilość CaO i MgO, od której właśnie zależy *twardość* wody. Twardość oznacza się stopniami: ilość części CaO (resp. MgO) w 100,000 cz. wody daje stopnie *niemieckie* twardości; ilość CaCO₃ (resp. MgCO₃) 100,000 cz. wody daje *francuskie* stopnie twardości np. 15° niem. twardości wskazuje, że 100,000 cz. wody zawiera 15 cz. CaO, przyczem MgO przelicza się także na CaO (CaO:MgO=56:40), a 17° fran. twardości wskazuje, że 100,000 cz. wody zawiera 17 cz. CaCO₃, przyczem też MgCO₃ przelicza się na CaCO₃ (CO₃Ca:MgCO₃=100:84). Ponieważ CaCO₃:CaO=100:56, przeto 17° stopni francuskich

$$da = \frac{n^{\circ} \times 56}{100} = n^{\circ} \times 0.56 \text{ stopni niemieckich, a } m^{\circ} \text{ niemieckich}$$

da = $\frac{100.m^{\circ}}{56} = m^{\circ} : 0.56$ stopni francuskich. Odróżnia się twardość

ogólną, sprawioną przez wszystkie sole CaO i MgO zawarte w wodzie: dwuwęglany, węglany, siarkany, azotany i chlorki, twardość *stałą* sprawioną przez sole CaO, MgO nie wydzielające się nawet po zagotowaniu wody: węglany, siarkany, chlorki i azotany. Różnica między ogólną i stałą twardością daje twardość *zmienną* lub *czasową*, pochodzącą tylko od dwuwęglanów CaO i MgO, które przy gotowaniu badanej wody rozkładają się na węglany nierozpuszczalne w wodzie, które się oddziela przy oznaczeniu stałej twardości.

Mydło potasowe tak się przygotowywa: 150 cz. plastru ołoiowego rozmiękcza się w moździerzu na kąpeli wodnej, uciera z 40 cz. CO₃K₂ na jednostajną masę; wyciąga mocnym alkoholem, daje się odstać, filtruje; z filtratu oddestylowya alkohol, a mydło suszy na kąpeli wodnej; 20 cz. suchego mydła rozpuszcza się w 1000 cz. alkoholu 56°Tr. i następnie alkoholem 56°Tr. rozcieńcza ten roztwór mydła tak, aby 45^{cc} jego odpowiadało 100^{cc} roztworu z 0.559 gr czystego, przy 100° suszonego Ba(NO₃)₂ lub 0.523 gr suchego BaCl₂ + 2H₂O w 1 litrze wody, gdyż 100^{cc} tych roztworów soli Ba odpowiadają 12 mgr CaO=12° niem. twardości. Jeżeli na 100^{cc} soli barowej idzie 25^{cc} stężonego mydła, a ma iść 45^{cc}, to do każdych 25^{cc} tego mydła trzeba dodać 45—25=20^{cc} alkoholu 56°Tr. aby otrzymać

Zużyto mydła: stopnie twardości:

33,3 ^{cc}	8,5 ^o
35,0	9,0 ^o
36,7	9,5 ^o
38,4	10,0 ^o
40,1	10,5 ^o
41,8	11,0 ^o

Różnica 1^{cc} mydła = 0.294^o twardości.

43,4 ^{cc}	11,5 ^o
45,0	12,0 ^o

Różnica 1^{cc} mydła = 0.31^o twardości.

Twardość stała. 300—500^{cc} wody gotuje się przez 1 godz. w dużej kolbie i przez czas gotowania kilkakrotnie dopełnia destylówką odparowaną wodę, daje ostygnąć, przelewa do kolbki na 300—500^{cc}, popłukuje kolbę destylówką, zlewa razem i dopełnia do znaku, daje się odstać, filtruje przez suchy filtr do suchego naczynia i w 100 resp. 50^{cc} destylatu oznacza poprzednim sposobem twardość wody. Jeżeli tu znajdziemy twardość np. 8.2^o niem. odjąć od ogólnej twardości 10.3 otrzymamy twardość *czasową* = 10.3 — 8.2 = 2.1^o niem.

b. Sposób Wilsona polega na zadaniu 100^{cc} badanej wody 4^{cc} nasyconego roztworu sody krystalicznej i na użyciu mydła tak rozcieńczonego, że 36^{cc} mydła odpowiada 12 mgr CaO w 100^{cc} roztworu. Wody o znacznej twardości potrzeba brać mniej i odpowiednio rozcieńczać. Dla ustanowienia miana mydła bierze on 0.215 gr czystego wapniaka (szpatu) i rozkłada HCl, paruje do suchości, rozpuszcza w wodzie i dopełnia do 1000^{cc}; 100^{cc} tego roztworu = 0.012 gr = 12 mgr CaO. Tu nie można użyć BaCl₂ lub Ba(NO₃)₂, gdyż operuje się wobec CO₃Na₂. Mydło tak przygotowuje: 20 gr mydła suchego rozpuszcza w 1000^{cc} alkoholu 56^o Tr. bierze 100^{cc} roztworu CaCl₂, dodaje 4^{cc} CO₃Na₂ i znajduje, ile na tych 100^{cc} idzie mydła, poczem rozcieńcza 56^o Tr. alkoholem tak, żeby 100^{cc} CaCl₂ odpowiadało 36^{cc} mydła. Tu piana występuje prawidłowo, niema nienormalności — tak, że i tablicy nie potrzeba. Samo oznaczenie twardości wody prowadzi się zupełnie tak samo, jak przy sposobie *Clark'a*. Ilość cc mydła, podzielona przez 3, od razu daje stopnie twardości, jeżeli wzięto 100^{cc} wody. Jeżeliby wzięto 20^{cc} wody (dopełnić

do 100°C) + 4°C CO_3Na_2 , zużyto 25°C mydła, wtedy twardość będzie $= \frac{25 \times 5}{3} = 41.7^{\circ}$ niem.

c. *Sposób Boutron'a i Boudet'a* również nie wymaga tablicy; bierze 40°C wody i roztwór mydła mocniejszy. Biorą oni 0.574 gr $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ w 1000°C ; 100°C tego roztworu odpowiada 22 mgr CaCO_3 ; $40^{\circ}\text{C} = 8.8\text{ mgr}$ CaCO_3 , zatem roztwór posiada 22° fran. twardości; następnie 10 gr stałego mydła rozpuszcza w 260 cz. alkoholu 56°Tr. filtruje, gdy trzeba nawet na ciepło i daje do do 0° hydrotimetru fig. 51. bierze 40°C $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ i oznacza ile na to wychodzi stopni hydrotimetrycznych, ustanawia przez rozcieńczenie mydła alkoholem 56°Tr. płyny tak, aby 22° hydrotimetru = 40°C $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Taki roztwór mydła często daje osad, wtedy trzeba go rozgrzać nieco, bez zmiany miana, wstawieniem naczynia w ciepłą wodę. Hydrotimetr zbudowany tak, że objętość 2.4°C podzielono na 23° równe i skalę pociągnięto aż do 32° , każdy stopień rozdzielono jeszcze na $\frac{1}{2}^{\circ}$. Badaną wodę daje się do cylindra z korkiem szlifowanym, obejmującego $60-80^{\circ}\text{C}$ i zaopatrzoną znakiem 40°C . Wody twardej bierze się 20 , lub 10°C dopełnia destylówką do 40°C i w rachunku uwzględnia rozcieńczenie. 40°C wody destylowanej zużywa 1° hydrotimetru, przeto trzeba to brać w rachubę. Jeżeli 40°C wody zużyło $16.4-1=15.4^{\circ}\text{C}$ mydła, wtedy twardość wody = 15.4° fran. = $15.4 \times 0.56 = 8.6^{\circ}$

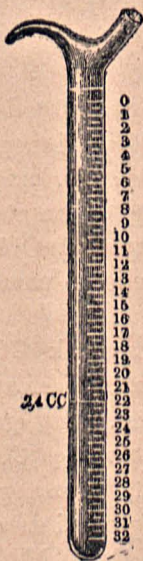


fig. 51.

niem., a jeżeli 10°C wody rozcieńczonej do 40°C zużyło $23.7-1=22.7^{\circ}$ mydła, to twardość wody będzie = $22.7 \times 4 = 90.8$ fran. = $90.8 \times 0.56 = 50.8^{\circ}$ niem.

5. Oznaczenie ciał organicznych. a. *Sposób Kubela*: 100°C wody zadaje się 5°C SO_4H_2 (1 obj.:3 obj.) i zadaje taką ilością cc MnO_4K , tytrowanego $\frac{1}{100}\text{ n. C}_2\text{O}_4\text{H}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, aby i po zagotowaniu wody pozostało zabarwienie kameleonem, po 10 min. gotowania dodaje się 10°C $\frac{1}{100}\text{ n. C}_2\text{O}_4\text{H}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, przez co barwa MnO_4K ginie, dodaje się ostrożnie znów MnO_4K , aż barwa wystąpi. Odejmuje się od całkowitej ilości cc MnO_4K , tę ilość n°C MnO_4K , która idzie na 10°C $\frac{1}{100}$ norm. $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i resztę mnoży przez

$\frac{3,16}{n}$, jeżeli się oblicza ilość MnO_4K , lub przez $\frac{0,8}{n}$, jeżeli się oblicza ilość O potrzebną do spalania ciał organicznych, zawartych w 100,000 cz. wody. Kwas $\frac{1}{100}$ norm. $C_2O_4H_2$ ma 0.63 gr $C_2O_4H_2 \cdot 2H_2O$ w 1000^{cc}; MnO_4K ma 0.32–0.34 gr MnO_4K w 1000^{cc}; ilość *cc* MnO_4K , idąca na 10^{cc} $\frac{1}{100}$ norm. $C_2O_4H_2 \cdot 2H_2O = 0.0063$ gr = 6.3 mgr $C_2O_4H_2 \cdot 2H_2O = 3.16$ mgr $MnO_4K = 0.8$ mgr O , które spalają $C_2O_4H_2$ na CO_2 . Jeżeli np. mamy, że 8^{cc} $MnO_4K = 10$ $\frac{1}{100}$ n. $C_2O_4H_2$, że zużyto na 100^{cc} wody i 10^{cc} $\frac{1}{100}$ n. kwasu—20 + 4.5 = 24.5^{cc} $MnO_4K - 8$ $MnO_4K = 16.5$ MnO_4K , to ciała organiczne, zawarte w 100.000 cz. wody, będą wymagać:

$$(1.65 \times 3.16) : 8 = 6.51 \text{ cz. } MnO_4K$$

$$\text{lub } (1.65 \times 0.8) : 8 = 1.65 \text{ cz. } O.$$

b. *Sposób Schultze*: 100^{cc} wody daje do kolby *ca* 300^{cc} dodaje $\frac{1}{2}$ ^{cc} NaOH (1:2) i 10^{cc} resp. 15^{cc} MnO_4K ustanowionego według $\frac{1}{100}$ n. $C_2O_4H_2$, ogrzewa przez 10 min. do wrzenia, oziębia do 50–60°, dodaje 5^{cc} SO_4H_2 (1:3 obj.) i 10^{cc} $\frac{1}{100}$ norm. $C_2O_4H_2$, barwa MnO_4K zginie; dodaje w końcu tyle MnO_4K , aż barwa MnO_4K utrzyma się przez 5 min. Obliczenie to samo, co przy sposobie a.

6. **Oznaczenie bezwodnika węglowego.** Bezwodnik CO_2 w wodzie może być: wolny, $\frac{1}{2}$ wolny w dwuwęglanach i związany stale w węglanach. Przy gotowaniu wody wydziela się CO_2 wolny i połowa CO_2 , zawartego w dwuwęglanach. Węglany i dwuwęglany mogą być z CaO , MgO , FeO , MnO , Na_2O , K_2O .

7. **Ogólna ilość CO_2 .** a. Do kolbki na *ca* 400^{cc} daje się 0.5–3 gr $Ca(OH)_2$ i waży, następnie oziębiłą wodę wprowadza się do kolbki rurką a, zanurzając kolbkę w badaną wodę, albo używając lejek, po wprowadzeniu wody—waży się. Wody ma być około 300 gr, dodaje 1^{cc} $CaCl_2$ (1:10), daje postać, potem

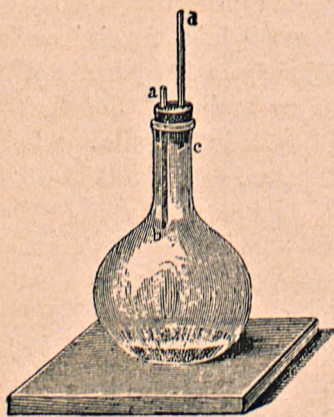


fig. 52.

przez $\frac{1}{2}$ godziny ogrzewa na kąpieli wodnej, daje opasć $CaCO_3$, filtruje się przez filtr, zbiera $CaCO_3$ i razem z filtrem przenosi

do przyrządu i rozkłada HCl, wydzielony CO_2 chwyta się w przyrządzie *Liebiga* z KOH i waży. Tu musi być w rachunek brana ta ilość CO_2 , która się znajduje w dodanym $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

b. Można brać mieszaninę: z 1 cz. kryst. CaCl_2 w 5 cz. H_2O + 10 cz. NH_3 c. wł.=0.96 dawno przygotowaną i przechowywaną w zamkniętym naczyniu. Do pewnej ilości wody badanej filtruje nieco tej mieszaniny, utworzony osad CaCO_3 zbiera się na filtrze i przenosi do aparatu rozkładowego.

8. Ilość wolnego i półwolnego CO_2 , oznacza *Pettenkofer* tak: 100^{cc} wody + 3^{cc} roztworu z 1 cz. $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ na 5 cz. H_2O + 2^{cc} NH_4Cl (1:8) daje do kolbki, dodaje 45^{cc} $\text{Ca}(\text{OH})_2$, którego 45^{cc} = 45^{cc} $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ (2.864 gr. $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ w 1000^{cc} wody: 1^{cc} \cong 1 mgr CO_2), kłuci i daje stać 12 godzin. Całego płynu mamy 150^{cc}; z niego bierze się bez osadu 50^{cc} zabarwia lakmusem, lub koraliną, lub, gdy woda nie ma NH_3 , fenolftaleiną tytuje powyższym $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ do zmiany barwy. Jeżeli ilość cc $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ pomnożymy przez 3 (150:50) i odejmiemy ilość cc $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ idącą na 45^{cc} $\text{Ca}(\text{OH})_2$, to różnica da ilość CO_2 , gdyż 1^{cc} $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 = 1$ mgr CO_2 .

9. Ilość wolnego CO_2 oblicza się następującymi sposobami:

a. Jeżeli od ogólnej sumy $\text{CO}_2 = S$ odejmujemy CO_2 wolny i półwolny = m, otrzymamy ilość = n związanego CO_2 , której odpowiada taka sama ilość $\frac{1}{2}$ wolnego CO_2 , jeżeli zatem od CO_2 wolnego i $\frac{1}{2}$ wolnego odejmiemy poprzednią różnicę n, otrzymamy ilość x wolnego CO_2 . Oznaczenie ogólnej ilości CO_2 w 100.000 cz. wody wypadają o 1 za nisko, wolnego i $\frac{1}{2}$ wolnego o 1 za nisko, a więc wolnego o 1 za wysoko. Np. $S = 32.91$ cz. CO_2 w 100.000 cz. wody, $m = 20.8$ cz. CO_2 zatem będzie: $S - m = n$; $n = 32.91 - 20.8 = 12.11$ cz. CO_2 , a dalej $x = m - n - 1 = 20.8 - 12.11 - 1 = 7.69$ cz. CO_2 wolnego w 100.000 cz. wody.

b. Twardość zmienna pochodzi od węglanów CaO i MgO, które obecnością CO_2 są utrzymane w roztworze, i które przez gotowanie się wydzielają, chociaż niedokładnie, tak że 2 cz. CaO = 1.57 cz. CO_2 zostaje w wodzie, licząc na 100,000 cz. Jeżeli zatem zmienną twardość zwiększymy o +2 i sumę pomnożymy przez 0.786 ($\text{CO}_2 : \text{CaO} = 44 : 56 = 0.786$), otrzymamy związany CO_2 , któremu odpowiada = ilość $\frac{1}{2}$ wolnego CO_2 ; jeżeli iloczyn odejmiemy od sumy kwasu wolnego i $\frac{1}{2}$ wolnego, otrzymamy ilość wolnego CO_2 . Np. twardość zmienna = 26,40ⁿ, ilość wol-

nego i $\frac{1}{2}$ wolnego $\text{CO}_2 = 25.50$ cz., zatem będzie: $26.4 + 2 = 28.2 \times 0.786 = 22.3$, a dalej: $25.5 - 22.3 = 3.2$ cz. wolnego CO_2 w 100.000 cz. wody.

10. Oznaczenie NO_3H . *a. Sposobem Schulze-Tiemann'a* polega na reakcji: $2\text{NO}_3\text{H} + 3\text{Fe}_2\text{Cl}_4 + 6\text{HCl} = 3\text{Fe}_2\text{Cl}_6 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}$. 100—300^{cc} wody zgęszcza się na 50^{cc} i resztę przenosi do kolbki **A** ca 150^{cc}, zaopatrzonej rurkami **b** i **f**, wodę gotuje się dalej,

aby z rurek i kolbki wypędzić powietrze, rurkę **f** napełnia się NaOH (1:10), wypuszcza parę przez **b**, aż zostanie koło 10^{cc} wody, później zamyka ściskaczem i odstawia ogień; odwraca rurkę **d** do góry, wypełnia roztworem nasyconym Fe_2Cl_4 zanurza w Fe_2Cl_4 i, zluźniwszy ściskacz wprowadza do kolbki 15—20^{cc}

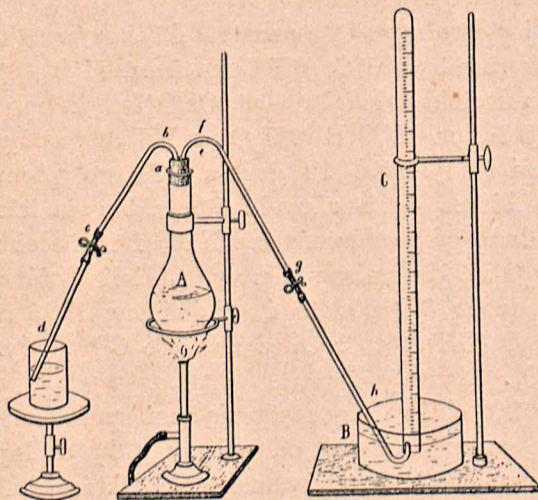


fig. 53.

Fe_2Cl_4 poczem wprowadza się 30—40^{cc} mocnego HCl , zaczyna ogrzewać i z wolna otwiera ściskacz rurki **f**, wydzielany NO chwytą się do eudiometru, a objętość jego sprowadza do 0^o i 760 mm według wzoru $V_0^{760} = \frac{V \cdot (B - f) \cdot 273}{760(273 + t^0)}$, w którym V ozna-

cza odczytaną objętość, t^0 temperaturę, B stan barometru w czasie odczytywania, a f prężność pary wodnej dla temperatury t^0 . Jeżeli znalezioną V_0^{760} pomnożymy przez 2.412 otrzymamy ilość mgr N_2O_5 w wziętej ilości wody, co się przelicza na 100.000 cz. ($1^{\text{cc}} \text{NO} = 13.4 \text{mgr NO}$; $\text{N}_2\text{O}_5 : 2\text{NO} = 27 : 15 = \frac{13.4 \times 27}{15} = 2.412$). *b. Sposób Marx-Trommsdorffa:* 25^{cc} badanej

wody zadaje się 50^{cc} SO_4H_2 (1.84) z biurety dolewa roztwór indygo do zabarwienia na kolor niebieskawo-zielony. Indygo ustanawia się według NO_3K (1.871 gr w 1000^{cc}, 1^{cc} $\text{NO}_3\text{K} = 1 \text{mgr}$

N_2O_5 ; trzeba roztwór indyga (1 cz. indygotyny w 6 cz. zimnego dym. SO_4H_2) tak rozcieńczać, aby $6-8^{cc}$ jego = $1mgr N_2O_5$. Ilość cc zużytego indyga $\times 4$, a podzielona przez ilość cc , idących na $1mgr N_2O_5$, daje ilość N_2O_5 w 100.000 cz. wody. Np. 7.5^{cc} indyga = $1mgr N_2O_5$, a na 25^{cc} wody użyto 20^{cc} indyga, wtedy będzie = $\frac{20 \times 4}{7.5} = 10.6$ cz. N_2O_5 w 100.000 cz. wody. *c. Sposób*

Crum-Lunge: $100-500^{cc}$ wody, zgęszcza do $ca 40^{cc}$, zadaje roztworem ($1:250$) SO_4Ag_2 dla strącenia Cl , filtruje, filtr myje ciepłą wodą i filtrat paruje do 2^{cc} następnie przenosi do nitrometru rtęciowego (p. nitroza), popłukuje 1^{cc} wody i 2 razy po 2^{cc} SO_4H_2 (1.84), wydzielony NO redukuje się według wzoru $V_0^{760} = \frac{V.B.273}{760(273+t^0)}$, znaną ($V_0^{760} \times 2.412$) N_2O_5 oblicza na 100.000 cz. wody. *d. Sposób Schlösing-Reichardt'a*. $300-600^{cc}$ wody zgęszcza na $ca 50^{cc}$ i daje do kolbki A $ca 150^{cc}$, popłukuje,

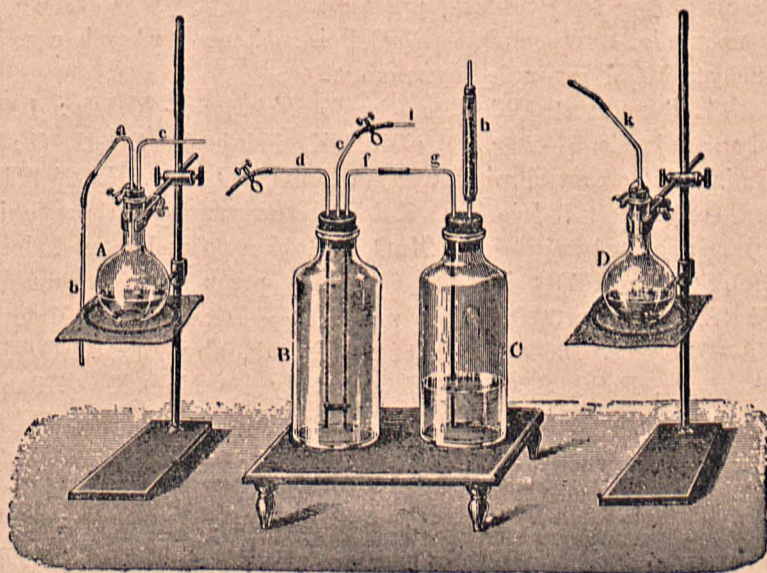


fig. 54.

przy otwartych rurkach gotuje, aż zostanie $15-20^{cc}$, łączy rurkę d i kauczuk wypełnione wodą z rurką e , a para dalej wydziela się przez a , po $3-4$ min. zamyka a , wypełnia b wodą, oddala ogień, wprowadza $15-20^{cc}$ nasyconego Fe_2Cl_4 i dwa

razy po 5–8^{cc} stęż. HCl, ogrzewa, wpuszcza NO do B, wypełnionego całkowicie NaOH (1:10), zamyka d, odejmuje c i kauczuk rurki d wypełnia wodą. Po wydzieleniu NO, gotuje się w B 80–100^{cc} destylówki, a po wydzieleniu powietrza, zamyka k; rurkę d łączy się z aparatem wydzielającym H₂ i będącym w ruchu przynajmniej przez 5 minut, łączy k z i, otwiera zacisk między ei, przeprowadza NO z B do D, otwiera d przez co H₂ ruguje NO z B do D tak jednak, aby NaOH nie poszło do e; zamyka ei i ik, rozłącza i od k, zamyka d, i końce i, k, d wypełnia wodą. Rurkę k łączy z gazometrem, dającym O, otwiera k przez co O będzie wciągany do D, będą się tworzyć bure pary, czeka się 20 minut, kluczi zawartość D, oddala zacisk k, oplukuje rurkę k i korek destylówką, dodaje lakmusu i tytruje, utworzony NO₃H $\frac{1}{10}$ n. lub $\frac{1}{100}$ norm. NaOH do zaniebieszczenia. Ilość cc $\frac{1}{10}$ n. pomnożona przez 5.4 (N₂O₅ = 108, $\frac{1}{2}$ N₂O₅ = 54) lub ilość cc $\frac{1}{100}$ n. NaOH pomnożona przez 0.54 daje ilość mgr N₂O₅, które przelicza się na 100.000 cz. wody. Tu naczynie C wypełnione NaOH i zatkałe rurką h z watą i suchym KOH gra rolę manometru.

11. Oznaczenie NO₂H. a. Sposób Feldhausa-Kubela: 100^{cc} wody zadaje się 5–20^{cc} $\frac{1}{100}$ n. MnO₄K, dodaje 5^{cc} SO₄H₂ (1:3), nadmiar MnO₄K znosi mianowanym FeSO₄.SO₄Am₂.6H₂O (3.92gr w 1000 cz.) i znów dodaje MnO₄K do słabo czerwonego zabarwienia. Odejmując od zużytej ilości cc MnO₄K, ilość cc potrzebną na dodany FeSO₄.SO₄Am₂.6H₂O i mnożąc różnicę przez 0.19 otrzymamy ilość N₂O₃ w 100.000 wody (N₂O₃ = 76:4 = 19). MnO₄K (0.34–0.36gr w 1000^{cc}) rozcieńcza się tak, aby 40^{cc} MnO₄K = 40^{cc} $\frac{1}{100}$ n. FeSO₄.SO₄Am₂.6H₂O, wtedy 1^{cc} MnO₄K = 0.19 mgr N₂O₃; jeżeli m^{cc} MnO₄K = 10^{cc} $\frac{1}{100}$ norm. FeSO₄.SO₄Am₂.6H₂O, t⁰ 1.9: m = x mgr N₂O₃ w 1^{cc} MnO₄K. Można też MnO₄K tytować $\frac{1}{100}$ n. C₂O₄H₂ (0.63 gr w 1000^{cc}). Np. zużyto 100^{cc} wody + 10^{cc} $\frac{1}{100}$ n. MnO₄K + 5^{cc} SO₄H₂ + 10^{cc} FeSO₄.SO₄Am₂.6H₂O + 4.5^{cc} $\frac{1}{100}$ n. MnO₄K; wtedy mamy: 10 + 4.5 = 14.5^{cc} MnO₄K, a że na 10^{cc} FeSO₄.SO₄Am₂ idzie 9.2^{cc} MnO₄K, przeto będzie 14.5 – 9.2 = 5.3^{cc} × 0.19 = 1.01 cz. N₂O₃ w 100.000 cz. wody.

b. Sposób Trommsdorffa: 100^{cc} wody daje się do cylindra, aby warstwa była 18–20 ct wysoka, i obserwuje barwę, jaka powstaje za dodaniem 3^{cc} J₂Zn + krochmalu i 1^{cc} SO₄H₂ (1:3), do innych wielu cylindrów bierze się 100^{cc} destylówki i dodaje

kolejno 1 do 4^{cc} takiego roztworu NO₂K, którego 1^{cc} = 0.01 mgr N₂O₃, następnie 3^{cc} ZnJ₂ + krochmalu i 1^{cc} SO₄H₂; z którym cylindrem barwa się zgodzi, tyle woda będzie zawierać N₂O₃. Ilość cc NO₂K × 0.01 mgr N₂O₃ daje ilość N₂O₃ w danym cylindrze, a zatem w wodzie. *Roztwór NO₂K* tak się przygotowuje: stężony kupny NO₂K zadaje się AgNO₃, zbiera AgNO₂ na filtry, przemywa zimną wodą, rozpuszcza w małej ilości wrzącej H₂O i krystalizuje, kryształy wyciska w bibule; 0.406 gr AgNO₂ rozpuszcza w wrzącej wodzie i rozkłada ClK lub ClNa, dopełnia wraz z osadem do litra; po odstaniu 100^{cc} płynu znów rozcieńcza do litra, wtedy 1^{cc} tego roztworu będzie miał = 0.01 mgr N₂O₃; albo 2.3 gr kupnego NO₂K rozcieńcza się do litra i oznacza N₂O₃ sposobem *Feldhaus-Kubela* w 5—10^{cc} płynu i rozcieńcza tak, aby znów 1^{cc} NO₂K = 0.01 mgr N₂O₃. *Roztwór Zn₂J* + krochmalu przygotowuje się tak: 4 gr krochmal rozciera się z małą ilością wody, płyn mleczny daje się do wrzącego roztworu z 20 gr ZnCl₂ + 100^{cc} wody i gotuje; odparowaną wodę dopełnia się, ogrzewa dotąd, aż krochmal się rozpuści na płyn klarowny, rozcieńcza wodą, dodaje 2 gr ZnJ₂, dopełnia do litra i filtruje. 1^{cc} tego płynu + 150^{cc} wody nie powinien się barwić po zakwaszeniu słabym SO₄H₂. Sposób ten należy używać tak, aby w wodzie było 0.01—0.04 mgr N₂O₃, zatem trzeba wody brać 50, 25 lub nawet 5^{cc} i dopełniać do 100^{cc} destylówką. Można tu użyć cylindry *Hehner'a* podane przy oznaczaniu NH₃. Jeden cylinder np. ma 100^{cc} wody + 3^{cc} ZnJ₂ krochm. + 1^{cc} SO₄H₂ (1:3), drugi = 3^{cc} NO₂K (0.01 × 3 = 0.03 mgr N₂O₃) + 93^{cc} destylówki + 3^{cc} ZnJ₂ krochm. + 1^{cc} SO₄H₂, po 20 minutach odpuszcza się płyn z drugiego do równowagi barw np. do 67.4^{cc} (100:0.03 = 67.4:x, x = 0.02 mgr N₂O₃) zatem w 100.000 cz. wody jest 0.02 cz. N₂O₃. c. *Sposób Preusse-Tiemann'a*: 100^{cc} wody do cylindra, aby warstwa = 10—18 ct, dodaje 1^{cc} SO₄H₂ (1:3) i 1^{cc} metafenylendwuaminu, barwa ma wystąpić po 2 min., gdy występuje prędzej, wodę odpowiednio rozcieńczać. Do innych cylindrów daje się 100^{cc} destylówki, 0.3 do 2.5^{cc} NO₂K (1^{cc} = 0.01 mgr N₂O₃) + 1^{cc} SO₄H₂ (1:3) i 1^{cc} metafenylendwuaminu i po 10 min. porównywa barwy. Tworzy się trójamidoazobenzol. Wody zabarwione potrzeba odbarwiać: na 200^{cc} twardej wody bierze się 3^{cc} Na₂CO₃ (1:3) + 1/2^{cc} NaOH (1:2), na 200^{cc} wody miękkiej zabarwionej bierze się kilka kropli ałunu (1:10), wtedy z osa-

dem strącają się i barwniki. Można i tu zastosować cylindry *Hehnera*. Roztwór metafenylenidwuminy zawiera 5 gr tego ciała + słaby SO_4H_2 do reakcyi kwaśnej i wszystko dopełnione do 1000^{cc} ; gdy roztwór ten z początku lub z czasem jest ciemnym, wtedy odbarwia się go palonym węglem zwierzęcym.

12. Oznaczenie NH_3 . a. *Sposób Frankland-Armstronga:* 300^{cc} wody w cylindrze zadają 2^{cc} Na_2CO_3 (1 cz. sody + 2 cz. wody gotuje prędko zgęszcza do $\frac{2}{3}$, dopełnia destylówką bez NH_3 do pierwotnej objętości i przechowywa) + 1^{cc} NaOH (1:2) kłuci i daje stać z godzinę, znów kłuci i stoi 40 min.; klarownego płynu, niekiedy filtrowanego przez filtr wymyty od NH_3 , bierze się 100^{cc} do cylindra (warstwa 18–20 *ct*) dodaje 1^{cc} odcz. *Nesslera*, jeżeli barwa będzie czerwonawa trzeba wody brać mniej i dopełniać do 100^{cc} . Do innych 4 cylindrów daje się 100^{cc} destylówki (bez NH_3) + od 0.2 do 2^{cc} NH_4Cl (3.147 gr NH_4Cl przy 100° suszonego w 1000^{cc} ; $1^{\text{cc}} = 1 \text{ mgr NH}_3$, 50^{cc} tego NH_4Cl do 1000^{cc} , wtedy $1^{\text{cc}} = 0.05 \text{ mgr NH}_3$) i po 1^{cc} odcz. *Nesslera* (50 gr JK w 50^{cc} cieplej H_2O + stężony ciepły roztwór HgCl_2 , aż czerwony kolor zginie, na to idzie 20–25 gr HgCl_2 , filtruje, mięsza z 150 gr KOH w 300^{cc} H_2O rozcieńcza do 1000^{cc} dodaje 5^{cc} roztworu HgCl_2 , daje się odstać, dekantuje, przechowywa w zamkniętych fiaskach; powstający z czasem osad nie szkodzi, ale trzeba brać płyn bez osadu) i porównywa barwy po kilku minutach Np. 25^{cc} wody + 75^{cc} destylówki + 1^{cc} *Nesslera*

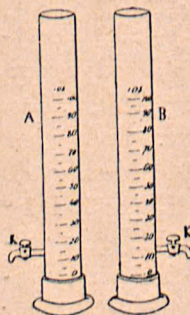


fig. 55.

dało takie zabarwienie, jak 100^{cc} destylówki + 0.6^{cc} NH_4Cl ($1^{\text{cc}} = 0.05 \text{ mgr NH}_3 \times 0.6 = 0.03 \text{ mgr NH}_3$) + 1^{cc} *Nesslera*, zatem woda zawiera: $0.03 \times 4 = 0.12$ cz. NH_3 w 100.000 cz. wody. Przy użyciu cylindrów *Hehnera* fig. 55. do jednego daje się 98^{cc} destylówki + 2^{cc} NH_4Cl ($1^{\text{cc}} = 0.05 \text{ mgr NH}_3$) + 1^{cc} *Nesslera*, do drugiego np. 50^{cc} badanej wody + 50^{cc} destylówki + 1^{cc} *Nesslera* = 101^{cc} ; z pierwszego odpuszcza się płyn do zrównania barw, np. do 55^{cc} , wtedy obliczamy: w 101^{cc} jest $2 \times 0.05 = 0.1 \text{ mgr NH}_3$,

w 55^{cc} będzie = $\frac{0.1 \times 55}{101} = 0.054 \text{ mgr NH}_3$, tyleż będzie NH_3 w 50^{cc} badanej wody, zatem w 100.000 cz. wody będzie = $0.054 \times 2 = 0.108$ cz. NH_3 . b. *Sposób Flecka:* 200–800^{cc} wody

w cylindrze zadaje $\frac{1}{2}$ —1^{cc} $\text{MgSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ (1:10) i na każdych 100^{cc} wody 2^{cc} Nesslera, kluci, daje odstać, wtedy z NH_3 wody powstaje osad czerwony $\text{NH}_2\text{J} + \text{H}_2\text{O}$, czysty plyn zlewa się, a osad zbiera na filtrze, przemywa zimną wodą bez NH_3 , aż filtrat przestanie być alkalicznym; osad oblewa się $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1:8), przez co związek rtęciowy się rozpuści, a zawarte w osadzie CaCO_3 , MgCO_3 i $\text{Mg}(\text{OH})_2$ zostaną na filtrze, przemywa $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, potem wodą, aby było 100—150^{cc} filtratu i tytruje roztworem wątroby siarczanej, mianowanej tak, że 100^{cc} strąca 0.5—0.6 gr Hg. Koniec reakcyi poznaje się na papierku, napojonym octanem ołowiu (1:10). Z ilości cc użytej wątroby oblicza się ilość mgr Hg, mnoży przez 0.0425 (w związku $\text{NH}_2\text{J} + \text{H}_2\text{O}$ na 400 Hg wypada 14 N=17 NH_3 , więc 17:400=0.0425) otrzyma się ilość NH_3 w wziętej ilości wody, co przelicza się na 100.000 cz. *Wątroba siarczana* tak się przygotowuje: 5 gr $\text{CO}_3\text{Na}_2 + 5$ gr $\text{CO}_3\text{K}_2 + 4$ gr S stapia się w tyglu porcelanowym, rozpuszcza w H_2O , dodaje 10 gr NaOH, dopełnia do litra, daje odstać i filtruje; przechowywa w zakorkowanej flaszce; miano wątroby oznacza się czystym HgCl_2 (9—10 gr HgCl_2 w 1000^{cc}; 1.355 gr $\text{HgCl}_2 = 1$ gr Hg): 10—20^{cc} HgCl_2 zadaje się 8—16^{cc} $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 10$ —20^{cc} wody i z biurety dopuszcza roztwór wątroby, aż wyjmowana kropla będzie dawać brunatną plamę na papierku ołowiowym. Np. użyto wątrobę, której 100^{cc} = 0.6777 gr Hg, więc 1^{cc} = 6.777 mgr Hg \times 0.0425 = 0.288 mgr NH_3 ; zużyto wody 200^{cc} + 0.5^{cc} $\text{MgSO}_4 + 4$ cc Nesslera, na to wypadło 3.5^{cc} wątroby; zatem będzie $3.5 \times 6.777 = 23.71 \times 0.0425 = 1.007$ mgr NH_3 w 200^{cc} wody, czyli $= \frac{1.007}{2} = 0.503$ cz. NH_3 w 100.000 cz. wody. *c. Sposób Millera*: bierze 50 do 500^{cc} wody, gdy mniej, to dopełnia do 500^{cc} destylówką, do retorty dodaje 3^{cc} Na_2CO_3 i destyluje do 3 cylindrów po 100^{cc} i w każdym cylindrze oznacza NH_3 sposobem Frankland-Armstronga i sumuje znalezione rezultaty; można destylat mocno zgęścić, zadać alkoholem 90° Tr. i strącić $\text{PtCl}_6\text{Am}_2 \times 0.077 = \text{NH}_3$; można amoniak chwycić w mianowany kwas HCl i oznaczyć, ile on związał kwasu, a z tego obliczyć NH_3 .

13. Oznaczenie SiO_2 , Al_2O_3 , $+\text{Fe}_2\text{O}_3$, CaO , MgO . Wypalone z §. 59. 2 ciała mineralne rozpuszcza się w HCl, paruje do suchości, zwilża HCl, znów suszy; rozpuszcza w wodzie i HCl, fil-

truje; osad Si(OH)_4 przemywa, suszy, przepala i waży SiO_2 . Filtrat strąca NH_4OH , wolnym od CO_3Am_2 , zbiera $\text{Al}_2(\text{OH})_6 + \text{Fe}_2(\text{OH})_6$, wymywa, suszy, przepala i waży $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$; filtrat zagotowywa, strąca CaO na gorąco $\text{C}_2\text{O}_4\text{Am}_2$, po 6 godzinach filtruje, wymywa, suszy, mocno wypala i waży CaO ; filtrat zgęszcza, zadaje NH_4OH i $\text{PO}_4\text{Na}_2\text{H}$, po 3 godzinach osad zbiera na filtrze, wymywa NH_4OH , suszy, wypala mocno i waży. $\text{P}_2\text{O}_7\text{Mg}_2 \times 0.36 = \text{MgO}$.

14. Oznaczenie FeO kolorimetrycznie. 200–500^{cc} wody + 1^{cc} steż. HCl (1.10 bez Fe) + ziarnko ClO_3K paruje na misce do ca 50^{cc} i dopełnia do 100^{cc}; z tej wody bierze 100^{cc}, lub mniej, lecz dopełnia do 100^{cc}, przenosi do cylindra, następnie do innych cylindrów daje po 1, 2, 4^{cc} Fe_2Cl_6 (1^{cc} = 0.1 mgr Fe) dodaje do nich po ½^{cc} HCl i dopełnia do 100^{cc}, do każdego cylindra dodaje 1^{cc} $\text{Fe}_2\text{Cy}_{12}\text{K}_8$ i porównywa barwy. Sposób ten używa się tylko wtedy, gdy woda zawiera 0.1–0.5 cz. Fe w 100 000, inaczej trzeba ją rozcieńczać. Znaleziona ilość $\text{Fe} \times 1.29 = \text{FeO}$, albo $\text{Fe} \times 1.43 = \text{Fe}_2\text{O}_3$ ($\text{FeO} : \text{Fe} = 72 : 56 = 1.29$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2 = 160 : 112 = 1.43$). Zamiast $\text{Fe}_2\text{Cy}_{12}\text{K}_8$ można brać CNSK i porównywać czerwone barwy. Można też używać cylindry *Hehnera*: do jednego daje się od 1–5^{cc} $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 + \frac{1}{2}$ ^{cc} ClH , dopełnia do 100^{cc}; do drugiego przygotowanej poprzednio wody 100^{cc}; do obu po 1^{cc} $\text{Fe}_2\text{Cy}_{12}\text{K}_8$ i z I-go odpuszcza płyn do zrównania barw. Np. wzięto 300^{cc} wody z $\text{ClH} + \text{ClO}_3\text{K}$ zgęszczono do 50^{cc}, dopełniono do 100^{cc}, dodano do obu cylindrów po 1^{cc} $\text{Fe}_2\text{Cy}_{12}\text{K}_8$ barwa zrównała się przy 75^{cc} w próbnym cylindrze, do którego wzięto 4^{cc} Fe_2Cl_6 (1^{cc} \times 0.4 = 0.4 mgr Fe), zatem = $\frac{0.4 \times 75}{101} = 0.297$ mgr Fe w 300^{cc} wody, zatem w 100.000 cz. będzie = 0.297 : 3 = 0.099 cz. $\text{Fe} \times 1.29 = 0.128$ cz. $\text{FeO} = 0.142$ cz. Fe_2O_3 .

15. Oznaczenie CaO mianowaniem: 100^{cc} wody do kolbki na 300^{cc}, dodaje 25^{cc} $\frac{1}{10}$ n. $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$, dla twardych wód 50^{cc}, i kroplami NH_4OH do reakcji alkalicznej zagotowywa, daje ostygnać, dopełnia do 300^{cc} i filtruje przez suchy składany filtr, mętne krople odrzuca się, filtratu zbiera 200^{cc}, daje do kolby ½ litrowej, dodaje 10–15^{cc} SO_4H_2 (1.84), ogrzewa do 60°, dodaje MnO_4K do słabego zabarwienia i dolewa jeszcze $\frac{1}{10}$ ^{cc} MnO_4K . Roztwory tu potrzebne mają: I. 6.3 gr $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ w 1000^{cc}

($1^{\text{cc}} = 2.8 \text{ mgr CaO}$), II. $3 \text{ gr MnO}_4\text{K}$ w 1000^{cc} . Oznacza się, ile $\text{cc MnO}_4\text{K}$ idzie na $25^{\text{cc C}_2\text{O}_4\text{H}_2}$ np. $26.5^{\text{cc MnO}_4\text{K}} = 25^{\text{cc}} \frac{1}{10} \text{ n. C}_2\text{O}_4\text{H}_2$, wtedy $25 \times 2.8 = 0.70 \text{ mgr CaO}$ odpowiada $26.5^{\text{cc MnO}_4\text{K}}$. Od ilości $\text{cc MnO}_4\text{K}$, idącego na $25^{\text{cc}} \frac{1}{10} \text{ C}_2\text{O}_4\text{H}_2$, odciąga się tę ilość $\text{cc MnO}_4\text{K}$, która idzie na $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ nie związany przez CaO i oblicza ilość CaO . Jeżeli na $25^{\text{cc}} \frac{1}{10} \text{ n. C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ idzie $G^{\text{cc MnO}_4\text{K}}$, a D^{cc} oznacza różnicę między G i tą ilością $\text{cc MnO}_4\text{K}$, któraby potrzebną była do spalenia $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ zawartego w 300^{cc} wody filtrowanej, to ilość CaO w 100.000 cz. będzie $\frac{D \cdot 70}{G} \text{ cz. CaO}$; gdyby przy analizie brano $50^{\text{cc}} \frac{1}{10} \text{ n. C}_2\text{O}_4\text{H}_2$, to trzeba zamiast 70 , wprowadzić 140 . Np. znaleziono, że $27^{\text{cc MnO}_4\text{K}} = 25^{\text{cc}} \frac{1}{10} \text{ n. C}_2\text{O}_4\text{H}_2 = 0.070 \text{ gr CaO}$; wzięto dalej 100^{cc} wody + $25^{\text{cc}} \frac{1}{10} \text{ n. C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ na 200^{cc} filtratu zużyto $7.15^{\text{cc MnO}_4\text{K}}$, zatem na 300^{cc} będzie $7.15 \times \frac{3}{2} = 10.73 - 0.1 = 10.63^{\text{cc}}$, zatem w 100.000 cz. wody jest = $\frac{(27 - 10.63) 70}{26} = 42.44 \text{ cz. CaO}$.

16. Oznaczenie MgO. Magnezyę można znaleźć z różnicy pomiędzy ogólną twardością i znalezioną pod 15 ilością CaO , mnożąc otrzymaną różnicę przez $\frac{5}{7}$ ($\text{MgO}:\text{CaO} = 5:7$). Np. twardość ogólna wody = 25.7° niem.; CaO znaleziono w 1000 cz. wody = 21.42 cz. przeto, będzie: $(25.7 - 21.42) \times \frac{5}{7} = 4.28 \times \frac{5}{7} = 3.06 \text{ cz. MgO}$ w 100.000 cz. wody.

17. Oznaczenie $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$: $500 - 1000^{\text{cc}}$ wody podparowywa się do ca $150 - 200^{\text{cc}}$ na kąpeli wodnej, dodaje $15 - 20^{\text{cc}}$ Ba(OH)_2 nasyc., wtedy strącają się: SiO_2 , $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$, $\text{Al}_2(\text{OH})_6$, BaO , MgO , P_2O_5 , SO_4H_2 ; wszystko z miseczki daje się do kolbki na 250^{cc} , popłukuje destylówką, dopełnia do znaku, przez suchy filtr składany filtruje 200^{cc} płynu, płyn daje na miskę i ogrzewa na kąpeli, dodaje czystego roztworu CO_3Am_2 dla strącenia BaCO_3 i CaCO_3 ogrzewa, aż osad dobrze się zbije, przenosi z osadem do kolbki na 250^{cc} , studzi dopełnia do znaku, przez suchy filtr odbiera 200^{cc} płynu, daje na miskę platynową, dodaje $1 - 2$ krople $\text{C}_2\text{O}_4\text{Am}_2$ dla strącenia resztek BaO , CaO paruje do suchości; suchą resztę słabo przepala dla odpędzenia soli Am , rozpuszcza w niewielkiej ilości wody, filtruje, paruje w tyglu platynowym, dodaje kilka kropli ClH , aby CO_3Na_2 , CO_3K_2 zamienić na ClK , NaCl , suszy i słabo przepala. Wagę $\text{mgr} (\text{NaCl} + \text{KCl}) \times \frac{9}{11}$ i dzieli przez ilość „setek cc “ wziętej wody,

a otrzyma się ilość $\text{KCl} + \text{NaCl}$ w 100.000 cz. wody. Np. z 700^{cc} wody otrzymano 150.4 mgr $\text{NaCl} + \text{KCl}$, wtedy 100.000 cz. wody zawiera $= \frac{150.4 \times 25}{7 \times 16} = 33.57$ cz. $\text{KCl} + \text{NaCl}$. Jeżeli w zważonej ilości $\text{KCl} + \text{NaCl}$ oznaczyć ilość Cl , to można oddzielnie obliczyć ilość KCl i NaCl . KCl można też strącić w postaci PtCl_6K_2 i oddzielnie oznaczyć (p. potaż).

18. Oznaczenie SO_4H_2 . *a. Sposób wagowy:* 300^{cc} zadaje się HCl zagotowywa, dodaje BaCl_2 , daje się 2 godziny stać w ciepłe, zbiera BaSO_4 na filtrze, wymywa (próba z AgNO_3), suszy, przepala i waży. Waga $\text{BaSO}_4 \times 0.3433 = \text{SO}_3$. Niekiedy trzeba brać większe ilości wody i odpowiednio podparowywać. *b. Sposób Wildensteina:* z wodą postępuje się tak, jak przy oznaczaniu twardości stałej pod § 59. 4. bierze 100^{cc} przygotowanej, filtrowanej wody do kolbki ze znakiem 150^{cc} , ogrzewa do wrzenia, dodaje $10 - 20^{\text{cc}}$ BaCl_2 (12.2 gr $\text{BaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ w 1000^{cc}), gotuje 5 min.; następnie dodaje tyle *cc* CrO_4K_2 (7.365 gr $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ w 100^{cc} wody, kroplami NH_4OH , aż zginie barwa czerwona, dopełnia do 1000^{cc}), aż płyn będzie słabo żółty, studzi i dopełnia do znaku; filtruje przez suchy filtr, bierze 100^{cc} filtratu, przenosi do cylindra (warstwa $15 - 20 \text{ ct}$); do 2-go cylindra daje 100^{cc} destylówki i tyle CrO_4K_2 , aż barwy się zrównają; oznaczony dodatek *cc* $\text{CrO}_4\text{K}_2 \times \frac{3}{2}$ odciąga się od ilości *cc* CrO_4K_2 dodanych do wody. Różnica *cc* pozostałego CrO_4K_2 i *cc* użytego $\text{BaCl}_2 \times 4$ da ilość SO_3 w 100.000 cz. wody. Np. 100^{cc} wygotowanej wody zadano 10^{cc} BaCl_2 , 4^{cc} CrO_4K_2 wystarczyły do zabarwienia wody, dopełniono do 150^{cc} , wzięto 100^{cc} filtratu, barwa zrównała się z barwą 100^{cc} destylówki $+ 0.35^{\text{cc}}$ CrO_4K_2 . Zatem $0.35^{\text{cc}} \times \frac{3}{2} = 0.5^{\text{cc}}$; $4 - 0.5^{\text{cc}} = 3.5^{\text{cc}}$; $10 - 3.5 = 6.5^{\text{cc}} \times 4 = 26.0$ cz. SO_3 w 100.000 cz. wody. *c. Sposób Boutrona i Boudeta:* z wodą postępuje się, jak przy oznaczaniu stałej twardości pod §. 59. 4. 100^{cc} wody wygotowanej daje się do flaszki na 150^{cc} , ogrzewa do wrzenia i dodaje $20 - 25^{\text{cc}}$ BaCl_2 , którego $1^{\text{cc}} = 1^{\circ} \text{ tw. niem.}$; po oziębieniu dopełnia się do 150^{cc} i przez suchy filtr filtruje 100 resp. 50^{cc} płynu i w nim oznacza twardość, sprawioną nadmiarem BaCl_2 , oblicza na 150^{cc} filtratu, mnożąc znalezione twardość przez $\frac{3}{2}$, lub 3 dla 50^{cc} filtratu; do stałej twardości dodaje się twardość, odpowiadającą dodanemu BaCl_2 , od tej sumy odejmuje poprzednio otrzymany rezultat i różnicę mnoży przez $\frac{1}{7}$ dla 50^{cc} wody przez $\frac{2}{7}$,

a otrzymać się ilość SO_3 w 100.000 cz. wody ($\text{SO}_3 : \text{CaO} = 80 : 56 = 10 : 7$). Niekiedy trzeba wodę podgęszczać. Np. 500^{cc} wody wygotowanej, o stałej twardości 12.3^o n. zadano 23^{cc} BaCl_2 , dopełniono do 150^{cc}, wzięto 100^{cc} filtratu i zużyto 40.2^{cc} mydła = 10.5^o n. *tw.* zatem będzie: $12.3 + 23 = 35.3^{\circ}$; dalej $10.5 \times \frac{3}{2} = 15.75^{\circ}$, więc $35.3^{\circ} - 15.75^{\circ} = 19.55^{\circ}$, ostatecznie w 100.000 cz. wody będzie = $19.55 \times \frac{1}{7} \times 2 = 55.8$ cz. SO_3 .

19. Oznaczenie Cl. a. Sposób Mohra: 50—100^{cc} wody + 2—3 krople CrO_4K_2 (1:10) i z biurety dolewa $\frac{1}{10}$ n. AgNO_3 (17 gr AgNO_3 w 1000^{cc}; 1^{cc} = 3.55 mgr Cl) do zaczerwienienia i oblicza ilość Cl, którą się zwykle przelicza na NaCl, mnożąc Cl $\times 1.65$.

b. Sposób Volharda: 50—100^{cc} wody zadaje się 3, 5, 10^{cc} itd. $\frac{1}{10}$ n. AgNO_3 dodaje 5—10 kropli nasyconego roztworu $(\text{SO}_4)_3\text{Fe}_2 \cdot \text{SO}_4\text{K}_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ i tyle mocnego NO_3H (bez NO_2H), aż zginie barwa Fe_2O_3 i z biurety tak długo dolewa $\frac{1}{10}$ n. CNSAm (8 gr CNSAm w 1000^{cc} i tak rozcieńcza ten roztwór, aby 1^{cc} jego odpowiadał 1^{cc} $\frac{1}{10}$ n. AgNO_3 ; indykator $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{SO}_4\text{K}_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ wobec NO_3H), aż płyn przyjmie żółtobrunatną barwę, trwałą najmniej przez 10 minut. Od ilości *cc* dodanego $\frac{1}{10}$ n. AgNO_3 , odejmuje się ilość *cc* $\frac{1}{10}$ n. CNSAm i oblicza ilość Cl. Np. na 100^{cc} wody dodano 5^{cc} $\frac{1}{10}$ n. AgNO_3 skłuciono, dodano 10 kropli $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ i NO_3H , zużyto 2.3^{cc} $\frac{1}{10}$ n. CNSAm do wywołania zabarwienia. Wtedy mamy: $5 - 2.3 = 2.7^{\text{cc}} \times 3.55 = 9.58$ cz. Cl w 100.000 cz. wody, albo $9.58 \times 1.65 = 15.80$ cz. NaCl.

Bakterjologiczne badanie wody.

§. 60. Wody naturalne zawierają zanieczyszczenia mineralne, organiczne zwierzęce i roślinne wyższych i niższych szeregów. Z roślinnych wyższych istot wody często zawierają: *wodorosty, grzybki pleśniowe, grzybki drożdżowe, bakterye nitkowate*, różniące się od wodorostów brakiem chlorofilu, a od właściwych bakteryj sposobem rozrostu z jednego tylko końca i jednostronnem tylko dzieleniem komórek, wskutek czego średnica nici stopniowo się zmniejsza ku końcowi, gdy u *schizomycetów* czyli grzybków *rozdzielczych* dzielenie komórek odbywa się z obu końców, a średnica nici się nie zmniejsza. Do bakteryj nitkowatych, lub pleomorficznych, lub desmobakteryj zaliczają się: *Beggiatoa, Crenothrix, Cladothrix*, odznaczające się dość znacznym wzrostem.

Z niższych drobnoustrojów odróżniamy: *mikrokokki* (Halliera) utwory kulcowate, które mogą się różnie grupować i które wskutek tego otrzymują różne nazwy np. *streptokokki*, przedstawiające się w postaci łańcuszków, złożonych z drobnych kuleczek, *staphylokokki* przedstawiają się pod postacią gron, *merismopedia*, lub wprost *merista* są to kokki ułożone w tabliczki, *sarcyna*, *zooglea*, *palmella*, rodzaj masy galaretowatej, mętu, osadu, złożonego z mikrokokków itd. Dalej między niższymi drobnoustrojami odróżniamy *kokki owalne*, stanowiące przejście do bacylów tj. do form pałeczkowych, *laseczniki* czyli bacyle, *wibriony*, *spiryle* i *spirochety*. Bakterye wyróżniają się obecnością arthrospor, a brakiem endospor; *bacyle* cechują się głównie endosporami. Z grupy spirobakteryj np. *spirochety* posiadają arthrospory, a *spiryle* — endospory.

Drobnoustroje są albo *aerobijne* np. *bacillus subtilis*, rozwijające się w obecności powietrza tj. tlenu, *anaerobijne* np. *bacillus oedematis maligni*, rozwijające się tylko bez dostępu tlenu i wreszcie t. zw. *fakulatywne anaeroby*, do których należy większość bakteryj chorobotwórczych, czyli pathogenicznych, rozwijających się tak dobrze w dostępie tlenu, jak i bez niego np. *tyrothrix mleczański*. Dalej bakterye dzielimy na *chorobotwórcze*, *pathogeniczne* lub *parazytyczne*, żyjące na organizmach zdrowych i *saprofityczne* tj. niepathogeniczne, rozwijające się na organizmach martwych. Te, które żyją *tylko* na żyjących organizmach nazywamy parazytami *właściwymi* (obligate), te które żyją na organizmach martwych, lub żywych — *przypadkowymi* (facultative).

§. 61. Bakterye w ogóle odgrywają w naturze bardzo ważną rolę: wywoływanie procesów gnicia, fermentacji, wywoływanie chorób u ludzi i u zwierząt, przeprowadzanie rozmaitych rozkładów, wytwarzanie pewnych produktów np. barwników itd. jest dziełem bakteryj. Jedne z nich przeprowadzają ciała białkowe, amidowe na kwas azotawy, drugie odrazu z ciał amidowych tworzą kwas azotowy, trzecie wreszcie z ciał amidowych tworzą najpierw kwas azotawy, a z tego następnie azotowy. *Beggiatoa* posiada zdolność osadzania w sobie ziarenek siarki ze związków siarkowych termów, odpływów fabrycznych itd., zamienia ona siarkowodór na siarkę, a następnie na kwas siarkowy. *Crenothrix* posiada zdolność osadzania w sobie Fe_2O_3

z wód żelazistych, a *Bacillus amylobacter* skupia w sobie ziarna krochmalu. Wytwarzanie saletry w t. zw. plantacyach saletranych, w ziemi, sprowadza się do działania bakteryj, przyswajanie azotu z powietrza przez rośliny, wyrób octu, kwaśnienie mleka, wyrób serów gnojonych, kiszenie kapusty, ogórków, fermentacya mlekowa, masłowa, fosforescencya mięsa, ryb morskich itd. są to dzieła bakteryj. Bakterye przy czynności swej wytwarzają często niższe fermenty bezpostaciowe t. zw. *enzymy*, lub ciała szkodliwe, trujące t. zw. *ptomoiny* (Selmi, Brieger), *toxyny*, wywołujące szkodliwe, często śmiertelne zakażenia.

§. 62. Bakterye, znajdujące się w odpowiednich warunkach życiowych, posiadają wielką zdolność rozradzania się. *Ferd. Cohn* oblicza, że w odpowiednich warunkach z jednej komórki bakteryjnej mogłoby powstać w ciągu 24 godzin $16\frac{1}{2}$ miliona, a po 3 dniach $281\frac{1}{2}$ biliona, po 3 dniach 47 trylionów osobników. Według niego potomstwo jednego kokka, którego waga jest tak małą, że 636 miliardów kokków idzie na 1 gram, po trzech dniach dałoby $7\frac{1}{2}$ miliona kilogramów. Rozradzanie bakteryj niekiedy jest tak znacznem, że wpływa ono na charakter zjawisk fizyologicznych, chemicznych i td. Pod tym względem szczególnie niepożądanem jest rozradzanie się bakteryj pathogenicznych np. bakteryj tyfusu, cholery, karbunkułu itd. Taki *Crenothrix* tworzy w wodzie męg, rodzaj śluzu, iłu i może w końcu całkowicie pozatykać rury wodociągowe. Tak znaczne rozradzanie się bakteryj odbywa się naturalnie tylko w dogodnych dla nich warunkach: w obecności odpowiednich dla nich pokarmów, przy reakcyi alkalicznej, przy temperaturze $30-40^{\circ}$, w obecności wilgoci, w obec tlenu lub bez tlenu itd. W niedogodnych warunkach rozradzanie albo się osłabia, albo bakterye nawet giną całkowicie. Niżej 5° i wyżej nad 50° bakterye tracą swą zdolność rozradzania się. W obec faktu tak kolosalnego rozradzania się bakteryj, przy badaniu wody pod względem bakteryologicznym należy badanie to zaraz rozpoczynać po wzięciu próby, lub wodę oziębić, ale w każdym razie długo jej nawet na zimno nie trzymać, gdyż można wtedy otrzymać całkiem fałszywe wskazówki, co do ilości bakteryj.

§. 63. *Sterylizacya* czyli *wyjaławianie* ciał pokarmowych, napojów, odzieży, sprzętów, naczyń, narzędzi itd. polega na niszczeniu bakteryj i ich zarodków, obecnych w wymienionych

ciałach. Bakterye, jako ciała organizowane, zbudowane z ciał białkowych, można zabijać w rozmaity sposób: *ogrzewaniem* do 100—150° czyli ścinaniem ciał białkowych, ścinaniem ich *kwasami*, wytwarzaniem podwójnych nierozpuszczalnych i trujących *związków* z rtęcią, arsenem itd., można zabijać takimi ciałami, jak kwas siarkawy, chlor, brom, karbol, sublimat itd.; narzędzia można sterylizować przepalaniem w ogniu, powietrze można sterylizować przepuszczeniem przez rozpalone rury, przez stężony

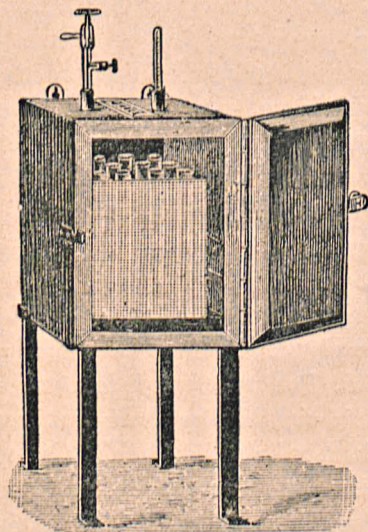


fig. 56.

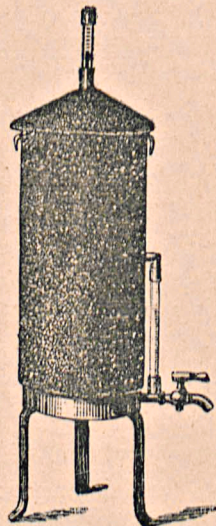


fig. 57.

kwas siarkowy, przez zatyczki z waty; płyny do pewnego stopnia sterylizuje się filtrowaniem przez materiały porowate itd. Bakterye zabijać można dość łatwo, o wiele trudniej zabijają się ich zarodki, spory itd. Przyczem zabijanie w obecności większych ilości wody uskutecznia się łatwiej i pewniej, niż bez wody w stanie suchym. Kiedy bakterye w płynach, roztworach zabijają się ogrzewaniem ich do 100°, to w stanie suchym niektóre z nich wytrzymują nawet 150°. Spory bakteryj są także bardzo wytrzymałe na działanie odczynników chemicznych — najczęściej zwykle płyny dezynfekcyjne ich nie niszczą. Pod tym względem bakterye zachowują się tak, jak niektóre fermenty np. diastaz, lub jak same ciała białkowe. Jeżeli chodzi o dokładne sterylizowanie napojów, pokarmów, potrzeba je

ogrzać do 100° , zostawić na 12—24 godzin i znów ogrzewać do 100° i robotę tę niekiedy powtórzyć kilkakrotnie np. mleko sterylizuje się bardzo trudno. Przez ogrzanie do 100° zabijają się rozwinięte organizmy, bakterye, ale nie ma pewności zabicia ich spor i zarodków, potrzeba zatem tym ostatnim dać czas jakiś do rozwoju i dopiero, po ich rozwinięciu, zabić je przez powtórne

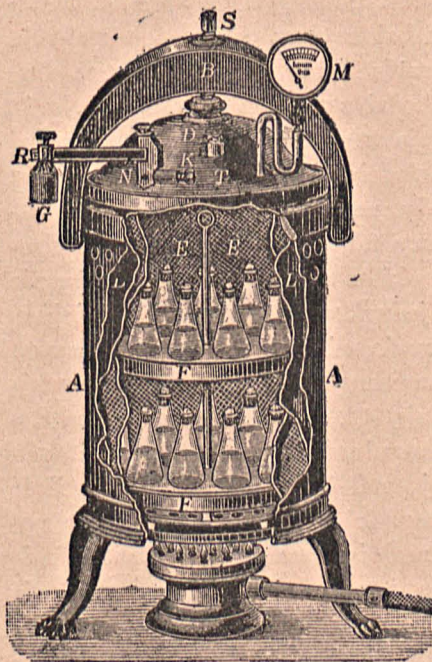


fig. 58.

ogrzanie do 100° i dla pewności robotę tę jeszcze powtórzyć. Pasteuryzowanie piwa, napojów słodzonych polega na ogrzewaniu tych ciał bez dostępu powietrza do $70-80^{\circ}$, przez co niższe organizmy, mogące sprawić rozkłady zostaną zabite; nie zabija się tu spor drobnoustrojów. Sterylizację większych przedmiotów przeprowadza się w aparatach komorowych prądem pary wodnej, ciepłego powietrza lub specjalnych par i gazów; do sterylizacji mniejszych przedmiotów w pracowniach bakteriologicznych używają się aparaty mniejsze, jako suszarki powietrzne fig. 56., lub sterylizatory parowe fig. 57., lub autoklawy laboratoryjne fig. 58. używane także do innych celów np. inwertowania cukrów, zeukrzania krochmalu, wywołania reakcyj itd.

§. 64. Wobec ogólnego i uzasadnionego zdania, że wody są krzewicielem rozmaitych chorób t. j. siedliskiem rozmaitych bakteryj, badanie wody pod względem bakteriologicznym nabiera coraz większego znaczenia, przyczem określa się głównie ilość bakteryj, będących miarą zanieczyszczenia wody, do pewnego stopnia oznacza się tu i różnorodność bakteryj, a w specjalnych razach ważnej doniosłości starają się oznaczyć i rodzaj t. j. gatunek danych bakteryj. Ten ostatni przypadek badania stosuje się głównie do poszukiwania bakteryj chorobotwórczych

i ten rodzaj badania jest najtrudniejszym, wymaga specjalnej staranności i specjalnych środków. Ten rodzaj poszukiwania bakteryj chorobotwórczych, wchodzący bardziej w zakres badań lekarskich, pomijam tu zupełnie. Oznaczenie ilości bakteryj opiera się na sposobie *R. Kocha*, który zmienił metodę badania rozwoju bakteryj, mianowicie zastosował sposób hodowli bakteryj na pokarmach suchych, zamiast dawniejszego sposobu hodowli ich w płynach. Przy hodowli bakteryj na pokarmach suchych, na płytach żelatynowych itd., każda bakteria, każda spora drobnoustroju rozwija się i przechodzi z czasem w t. zw. *kolonje*, widoczną gołym okiem. Kolonje te można zliczyć na pewnej powierzchni płyty, a gdy się wiedziało, ile wzięto do pokarmu suchego badanej, zarażonej wody, można obliczyć, ile było bakteryj w pierwotnej wodzie. Przy takim przeprowadzeniu drobnoustrojów w kolonje, gołym okiem można rozpoznać, że nie wszystkie kolonje wyglądają jednakowo; jedne są mniejsze, drugie większe, jedne zbite, drugie więcej wolne, jedne często się barwią na jeden, drugie na inny kolor, jedne rozpuszczają żelatynę, drugie jej nie zmieniają itd., itd., słowem można dostrzedz prócz ilości, jeszcze różnorodność kolonij. Przy badaniu sposobem *Kocha* ilości bakteryj, należy pewną oznaczoną ilość ciała: wody, piwa, mleka itd. np. 0.1—1—2^{cc} dać do ciała pokarmowego dla drobnoustrojów, rozlać na oznaczoną powierzchnię np. wymierzoną płytę szklaną i zaczekać, aż drobnoustroje rozwiną się w kolonje, które się liczy.

§. 65. Ciałami, na których dobrze się rozwijają bakterye i inne drobnoustroje są: żelatyna odżywcza, żelatyna agarowa, bulion, surowica krwi, mleko, mięso, powierzchnia gotowanego kartofla itd. Ciała te naturalnie muszą być odpowiednio przygotowane i sterylizowane, by same przez się nie zawierały w sobie bakteryj. Przy zwykłym badaniu bakterjologicznem używają głównie żelatynę.

Żelatyna odżywcza otrzymuje się tak: 500 gr mięsa uwolnionego możliwie od tłuszczu, drobno posiekanego, oblewa się litrem wody destylowanej i zostawia w zimnym miejscu, w lecie w lodowni, na 12—24 godzin, poczem przez płótno, nad lejkiem cedzi i resztę płynu wyciska ręką, tak żeby płynu otrzymać około litra. Płyn ten nosi nazwę wody *mięsnej*; jest ona roztworem ciał rozpuszczalnych mięśni i wskutek zawartości

kwasu mlekowego posiada reakcję kwaśną. Płyn ten ogrzewa w sterylizatorze parowym przez $\frac{1}{2}$ godziny, dla zniszczenia barwnika krwi i ścięcia białka. Oziębiony płyn filtruje się przez filtr francuski i dopełnia do 1000°C ; do tego płynu dodaje się 100gr kupnej białej żelatyny w najlepszym gatunku, 10gr peptonu handlowego suchego i 0.5gr NaCl, a gdy się wszystko rozpuści najpierw na zimno, później za ogrzaniem w ciepłej wodzie nie wyżej nad 50° , dodaje się do płynu nasyconego roztworu Na_2CO_3 do reakcji obojętnej. Gdyby tu użyto za dużo Na_2CO_3 , wtedy nadmiar jego należy znieść kwasem solnym lub mlekowym; pierwotnie obojętna reakcja sprzyja dobremu klarowaniu się żelatyny. Po zobojętnieniu płynu dodaje się do niego 0.15% krystalicznego CO_3Na_2 do reakcji alkalicznej, co jest bardzo ważnem dla hodowli bakteryj, gdyż np. bakterye cholery nie rozwijają się na żelatynie niealkalicznej, i płyn gotuje przez $20\text{—}30$ min. i filtruje po $7\text{—}10^{\circ}\text{C}$ do epruwetek, poprzednio sterylizowanych ogrzewaniem do 150° wraz z zatyczką z waty. Resztę płynu filtruje się do kolbek na $100\text{—}250^{\circ}\text{C}$. Gdyby tu przefiltrowany płyn nie był klarownym, wtedy całą ilość płynu przez płótno cedzi się do kolby, studzi do 40° i na litr płynu dodaje białko z jednego jaja kurzego, zarobione z równą ilością wody sterylizowanej; tę mieszaninę gotuje się przez 15 minut, przez co ścina się białko, zabiera męty. Płyn filtruje się do epruwetek i zatyka watą, sterylizuje przez 15 min. gotowaniem i prędko oziębia wodą. Jednorazowe ogrzanie do 100° zabija bacyły i kokki, nie zabija jednak ich zarodków — przeto trzeba dać czas zarodkom do rozwoju i na drugi dzień zabić je ogrzaniem do 100° . Do badań epruwetki należy używać z zupełnie czystą żelatyną. Tak przygotowana żelatyna jest dobrym pokarmem dla drobnoustrojów, lecz ma tę wadę, że się rozplywa już przy 23° .

Żelatyna agarowa rozplywająca się około 40° , używa się przy hodowli bakteryj przy wyższych temperaturach; przygotowuje się w następujący sposób: otrzymaną jak poprzednio wodę mięsna słabo się alkalizuje, ogrzewa do 100° i dodaje $0.75\text{—}1.5\%$ agar-agar, rozpuszcza i gotuje przez $3\text{—}4$ godziny, bada reakcję i w razie potrzeby znów alkalizuje. Płyn wnosi się do sterylizatora parowego, ogrzewa tak długo, aż górna część płynu się wyklaruje, na co trzeba 12 lub więcej godzin czasu. Następnie do tego płynu dodaje się 1% peptonu, 0.5% NaCl i 2% zwykłej

żelatyny, dobrze rozpuszcza, słabo alkalizuje i gotuje przez godzinę w strumieniu pary, filtruje przez płótno, a następnie przez podwójny filtr francuski do epruwetek i kolbek. Przefiltrowaną żelatynę agarową sterylizuje się 2 razy, każdym razem po $\frac{1}{2}$ godziny. Przed użyciem tej żelatyny trzeba ją najpierw zamienić na płyn ogrzewaniem prawie do 100° , następnie oziębic do 40° , zakazić i wylać na płyty. Niekiedy żelatynę agarową przygotowuje się z dodatkiem gliceryny, wtedy na takiej żelatynie lepiej hodują się streptokoki, bacyle difterytu, tuberkuliczne itd. Żelatyna agarowa ma tę wadę, że wydziela z siebie wodę i odstaje od płyt szklanych. Zaletą tej żelatyny jest to, że nie ulega ona peptonizacji, że bakterie rozpuszczające poprzednią żelatynę, nie będą rozpuszczać żelatyny agarowej.

Inne materyały karmowe przy badaniu wody rzadziej są używane np. rzadź mięsna używa się przy badaniu bacylów tyfusowych, słona woda peptonowa przy badaniu bacylów cholery; niektóre drobnoustroje rozwijają się dobrze na kartoflu, inne na jajku, inne na chlebie itd.

§. 66. Próbka wody badanej musi być brana do naczyń sterylizowanych fig. 59. i 60. do epruwetek, zawierających pewną

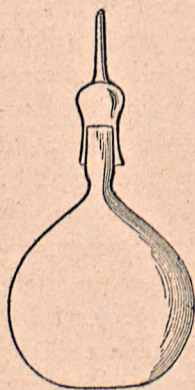


fig. 59.

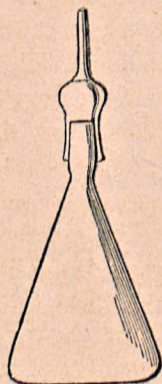


fig. 60.



fig. 61.



fig. 62.



fig. 63.

ilość żelatyny odżywczej, które się zatapia na zwężeniu fig. 63. do rurek zamykanych korkami szlifowanymi fig. 61., 62., lub

kauczukowemi. Jeżeli wzięta woda nie może być zaraz badana, to trzeba ją przynajmniej trzymać w zimnie np. na lodzie, przez co powstrzyma się rozmnażanie drobnoustrojów. Lecz i w tym razie nawet czas od wzięcia próbki do samego badania

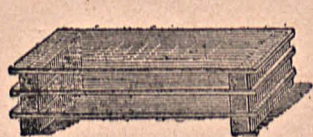


fig. 64.

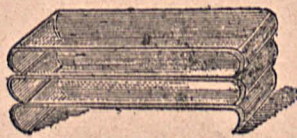


fig. 65.

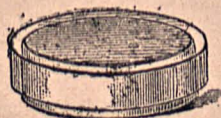


fig. 66.



fig. 67.

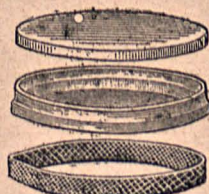


fig. 68.

nie powinien być znacznym, gdyż można co do ilości bakterij otrzymać w tym razie zupełnie fałszywe wskazówki.

W pracowni już słabem ogrzewaniem żelatynę rozpuszcza się i sterylizowaną pipetką, zależnie od spodziewanej czystości wody, bierze się 0.1—0.5—2^{cc} badanej wody, wlewa do roz-

puszczonej żelatyny i wszystko wylewa na płytkę szklaną, również sterylizowaną, oznaczonych wymiarów np. 6 × 10 *cm* i płytkę taką umieszcza poziomo na t. zw. *ławkach* szklanych fig. 64., 65. pod kloszami fig. 66., 67., 68. lub w aparacie fig. 69. i zostawia przy temperaturze pokojowej na czas dłuższy. Tu głównie chodzi o to, aby płytki, na których rozlano żelatynę były ustawione poziomo, by żelatyna się z nich nie zlewała. Dla poziomego ustawienia płyt, często podstawki

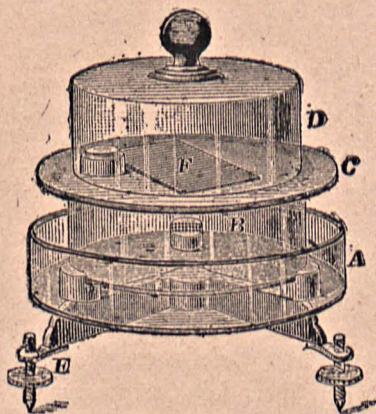


fig. 69.

pod nie niweluje się libelą. Dla zapobieżenia zlewaniu się żelatyny z płytki, można brzeg płytki nasmarować łożem lub pociągnąć lakiem. Żelatyna na płycie powinna zakrzepnąć. Po 12,

24, 36, 48 godzinach obserwuje się na płytkach rozwój kolonij, przenosi płytki na aparat *Wolffhügela* do liczenia bakteryj fig. 70., składający się z płyty szklanej, podzielonej liniami na kwadraty, oblicza ilość kwadratów, jaką zajmuje żelatyna, na kilku przekątnych zwykle kwadratach oblicza się ilość kolonij, bierze

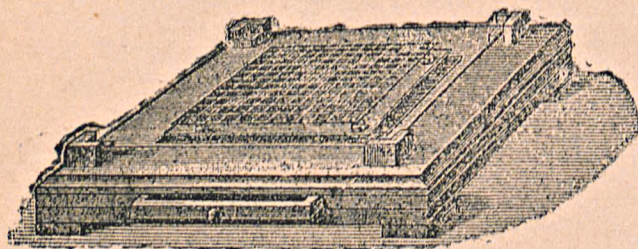


fig. 70.

liczbę średnią i z tej oblicza ilość kolonij na całej powierzchni żelatyny resp. na całą ilość wziętej do badania wody (0.1—2^{cc}), a

z tego przelicza się na litr lub 1 m³ wody. Niekiedy nowe kolonje ukazują się jeszcze po 8 dniach trzymania płyt. Niekiedy znów kolonje trzeba prędko liczyć, zanim zaczną się one zlewać z sobą. Obraz płyty po rozwoju kolonij bakteryjnych przedstawia fig. 71.

W podobny sposób w przybliżeniu, w każdym razie dość dokładnem, można oznaczyć ilość bakteryj w wodach przeznaczo-

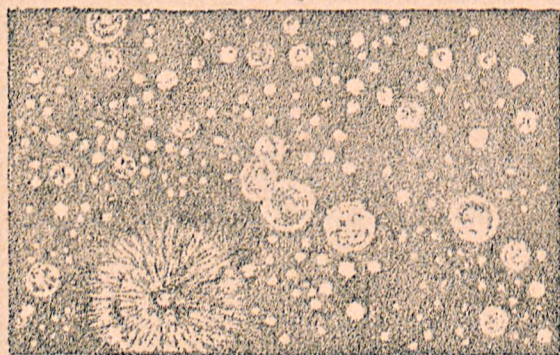


fig. 71.

nych do picia: studziennych, źródłanych, rzecznych — w wodach przeznaczonych do celów przemysłowych, wyrobu piwa, wody sodowej itd. W podobny sposób ocenia się skuteczność środków używanych

do filtrowania wody, sposobów jej czyszczenia itd. Tym sposobem oznacza się ilość bakteryj w rozmaitych odpływach fabrycznych; tym też sposobem można śledzić za wzrostem zanieczyszczenia danych wód przez działanie bakteryj i za stopniem samooczyszczania tych wód. Przy takiej hodowli ba-

kteryj, jak podano, zachodzą różnorodne zjawiska: wytworzone kolonje nie są z wyglądu już jednakowe, co dowodzi, że pochodzą one z niejednakowych organizmów; jedne są wielkie, drugie średnie, trzecie małe. Często jedne kolonje barwią się na kolor zielony, ceglasty, czerwony, niebieski itd., gdy inne są bezbarwne przeważnie; często w miejscach powstającej kolonii żelatyna zamienia się na plyn, co wskazuje, że dany rodzaj bakteryj posiada zdolność rozpuszczania żelatyny. Jeżeli kolonije rozpatrywać pod mikroskopem, można dostrzedz znaczne różnice w ich budowie, ograniczeniu zewnętrznem brzegów, wrzynaniu się w żelatynę, zabarwieniu, lub nawet ziarnistości ich. Nieraz w wodzie można znaleźć do 30 lub i więcej gatunków kolonij respect. bakteryj. Bakterij patogenicznych w wodach poszukuje się rzadko, gdyż rzadko one w nich występują. Dla wyróżnienia jednych bakteryj od drugich używane są przy badaniach bakteriologicznych sposoby barwienia, już to samych bakteryj, już to ich ruchawek, rzęsek. Sposobów tych jednak tu omawiać nie możemy.

Co się tyczy ilości bakteryj w wodzie, to przyjmuje się ogólnie, aby woda nadatna do picia nie zawierała więcej nad 500 bakteryj w 1^{cc}. Według *Flügge'go* zwykle w czystych wodach źródłanych, sprowadzanych przewodami znajduje się 2—50 bakteryj w 1^{cc}, w czystych wodach studziennych 100—500, w filtrowanej wodzie rzecznej 50—200; w wodzie rzecznej nie filtrowanej 6000—20000, w zanieczyszczonych studniach do 100.000, tyleż w wodach rzecznych po zepsuciu filtrów, w wodach kanałowych 2—40.000.000, tyleż w mocno zanieczyszczonych rzekach w 1^{cc}. *Migula* twierdzi, że gatunków bakteryj w dobrej wodzie do picia nie powinno być więcej nad 10, że 10—15 kolonij, rozpuszczających żelatynę z 1^{cc} wody, rzuca złe światło na wodę; bakterye barwnikowe są mniej szkodliwe w wodzie.

Materyały opałowe.

§. 67. 1. Oznaczenie ciężaru właściwego paliwa uskutecznia się piknometrem przy pomocy alkoholu, przy stałej oznaczonej temperaturze. Niech będzie: C wagą ciała, d ciężarem właściwym użytego alkoholu, p wagą piknometru z alkoholem, P wagą

piknometru z alkoholem i ciałem, wtedy ciężar właściwy paliwa będzie $D = \frac{C}{(p+C)-P} \cdot d$.

2. Oznaczenie wody hygroskopijnej uskutecznia się przez wysuszenie do stałej wagi, przy 100° , 105° lub 120° . Węgli brunatnych kamiennych nie można suszyć przy temperaturach wyższych nad 100° , gdyż wydzielają one węglowodory i dają fałszywe wskazówki co do zawartości wody, a nawet po pewnym przeciągu suszenia może się waga powiększać. Węgłe kamienne suszy się 3—4 godziny; brunatne i torf 5—6 godzin. Koks można krótko a do wysokich stopni ogrzewać. Koks bierze się 100—200 gr na porcelanową miszkę i ogrzewa na piasku do 200° . Koks bada się często na zawartość wody *imbibicyjnej*. W tym celu kawałki wielkości pięści zanurza się na $\frac{1}{2}$ godziny pod wodę, daje następnie na lejek ocieknąć i oznacza wodę po upływie 1, 12, 24, 36 godzin, przyczem dla różnych kokсів otrzymuje się bardzo odmienne rezultaty. Węgiel, torf często trzeba badać na ich zdolność wciągania wody. W tym celu ciało wysuszone przy 100° daje się pod kloz, pod którym znajduje się woda i zostawia tak długo, aż waga ciała przestanie się zwiększać; albo zostawia nad wodą bardzo długo i później oznacza wodę suszeniem przy 100° . Czasem popiół może więcej wody wciągać, niż sam węgiel.

3. Oznaczenie popiołu: 1—3 gr paliwa spala się w tyglu platynowym, do zniknięcia czarnej barwy i do stałej wagi. Jeżeli do spopielonej reszty, zawierającej jeszcze nie spalony węgiel dodać C_2H_5OH , to cząstki węgla spłyną na wierzch. Często trzeba przerywać spalenie, ostudzić tygiel, aby popiół nabrał powietrza i ponownie spalać. Niekiedy spalenie wymaga 2 godzin czasu, a przy koksie bardzo wysokiej t° . Drzewo, torf, węgiel brunatny spala się łatwo; węgiel kamienny, koks trudno. Przy spalaniu na rezultat mają wpływ różne zjawiska: $CaCO_3$ może przechodzić częściowo lub całkowicie w CaO , SO_4Ca lub SiO_3Ca , siarkany mogą być redukowane na siarczki; siarczki mogą tracić siarkę, albo przechodzić w siarkany; te znów mogą tracić SO_3 i dawać tlenki, — wszystko to zależy od czasu, wysokości t° i doprowadzania tlenu w czasie spopielenia. Wskutek tego można otrzymać różnice 0.2 do 6% przy węglach bardzo bogatych w siarkę.

4. **Oznaczenie siarki.** Siarka może być w 3 postaciach w paliwie: jako piryt, jako siarkany, jako związki siarkowe organiczne. Ogólna ilość siarki: 1 gr mialkiego węgla mięsza się dokładnie z $1\frac{1}{2}$ gr mieszaniny z 2 cz. palonej $MgO + 1$ cz. palonej CO_3Na_2 i ogrzewa słabo w tyglu platynowym przez 1 godz., drutem platynowym mięsza; studzi, dodaje $\frac{1}{2}$ —1 gr NO_3Am ogrzewa w przykrytym tyglu 5—10 min., aby przeprowadzić SM, SO_3M w SO_4M ; następnie wyciąga ciepłą wodą, filtruje i w filtracji strąca SO_4H_2 za pomocą $BaCl_2$ w kwaśnym roztworze (*Eschka*). Można po zadaniu NH_4NO_3 wyciągać mieszaniną $ClH + Br$ i w filtracji oznaczać SO_4H_2 (*Fresenius*), albo też masę przepaloną z $MgO + CO_3Na_2$ oblewa się ciepłą wodą, dodaje wody Br do słabo żółtego zabarwienia, gotuje, dekantuje; wymywa ciepłą wodą; ogrzewaniem wydziela się Br i strąca $BaCl_2$ (*Muck*). *Siarka piryków i rozpuszczalnych siarkanów*: Drown bierze roztwór nasycony Br w $NaOH$ (1.25), do którego dodaje tyle jeszcze $NaOH$, aby roztwór nie dawał wolnego Br . Miałki węgiel zwilża 10^{cc} tego roztworu, ogrzewa i zakwasza HCl ; po 10 min. daje 20^{cc} roztworu i znów zakwasza, powtarza to jeszcze raz; poczem paruje do suchości, ogrzewa do $110-115^0$, aby uczynić SiO_2 nierozpuszczalną, wyciąga HCl i w filtracji strąca SO_4H_2 za pomocą $BaCl_2$. *Siarka siarkanów* oznacza się w popiele: wyciąga się popiół gorącą wodą, dodaje H_2O_2 i kilka kropli Br , aby utlenić CaS , zakwasza HCl i strąca $BaCl_2$. Jeżeli od ogólnej ilości siarki odjąć siarkę siarkanów, otrzymamy siarkę piryków i siarkę związków organicznych.

5. **Oznaczenie fosforu** ważne przy zastosowaniu węgla kamiennego lub koksu do wyrobu stali. Spala się węgiel lub koks, aby otrzymać 1—2 gr popiołu; popiół wyciąga się na gorąco HCl , paruje do suchości; resztę zwilża HCl , wyciąga wodą i filtruje do drugiej miseczki porcelanowej, dodaje NO_3H i podparowyywa mocno; rozpuszcza w $H_2O + NO_3H$ i zadaje MoO_4Am_2 (p. §. 51. 2.).

6. **Oznaczenie azotu** ważne dla węgla kamiennego i koksu, jeżeli się otrzymuje amoniak, smołę pogazową. Dla węgla kamiennego uskutecznia się w następujący sposób: 0.8—1 gr mialkiego węgla daje do kolby z okrągłym dnem na $\frac{1}{4}$ l, zadaje 1 gr mialkiego $HgO + 20^{cc}$ stęż. SO_4H_2 i gotuje 2—3 godziny, aż do rozpuszczenia węgla; zawartość całą przenosi się do

Erlenmeyerki na $\frac{3}{4}l$, mającej nieco H_2O i oziębianej wodą; dodaje 120—140^{cc} NaOH (30—32[°]B) + 35^{cc} żółtego Na_2S_x (ca 40gr w 1000^{cc}), dorzuca kawałki Zn, destyluje ze 20—30 minut; wydzielany NH_3 chwyta się w 30^{cc} $\frac{1}{10}$ n. SO_4H_2 i mianuje $\frac{1}{10}$ n. $Ba(OH)_2$ wobec kw. rozolowego, jako indykatora. Dla *koksu* bierze się 0.5—0.7 gr mialkiego koksu, 1 gr HgO + 20^{cc} SO_4H_2 i gotuje 1 godzinę, poczem porcyami dodaje się jeszcze 1 gr HgO , a do mocno wrzącego płynu porcyami dodaje się 2 gr mialkiego MnO_4K ; w końcu dodaje się NaOH i 70^{cc} Na_2S_x (4:100) i destyluje, tytruje podobnie, jak przy węglu kamiennym.

7. Oznaczenie węgla i wodoru skuteczniejszą się za pomocą analizy elementarnej przez spalenie C na CO_2 i H_2 na H_2O ; ze znalezionej wagi CO_2 i H_2O oblicza się ilość C i H w danym materiale opałowym. Po oznaczeniu wilgoci, popiołu, C i H znajdujemy jako dopełnienie do 100 ilość O, którą przedewszystkiem trzeba związać z H_2 , reszta wodoru daje t. zw. *wolny* H_2 , który przyczynia się do wywiązywania ciepła z paliwa i który wpływa na charakter, wartość paliwa. Im więcej wolnego wodoru zawiera paliwo na tę samą ilość węgla, tem większą jest jego wartość opałowa, tem więcej paliwo daje gazów, a tem mniej pozostawia węgla, koksu przy destylacji suchej. Jeżeli paliwo zawiera 30% O i 5% H, to według: O:H=16:2, będzie: $\frac{30 \times 2}{16} = 3.75\%$ H związanego przez 30% O, a reszta = 5—3.75=1.25% będzie wodorem *wolnym*. Wodór związany przez tlen daje wodę *chemiczną*, która, podobnie jak i woda hygroskopijna czyli mechaniczna, przyczynia się do absorbowania ciepła, a wodor wolny wywiązuje ciepło.

8. Oznaczenie ilości koksu: 1 gr węgla kamiennego mialkiego ogrzewa się mocno w zakrytym tyglu platynowym nad lampką bunzenowską i to tak, aby tygiel był oddalony od wylotu lampki na 3 *ct* a płomień lampki miał najmniej 18 *ct* wysokości. Ogrzewa się tak długo, aż z pod pokrywki przestaną się wydzielać płomyki. Otrzymane tu rezultaty są w porównaniu z praktyką o 5—6% wyższe; w każdym razie dają pewne wskazówki o nadatności węgla. Węgiel o wysokim % koksu nadaje się do koksovania, węgiel o małym % koksu — do wyrobu gazu. Węgale dają od 50—85% koksu.

9. Oznaczenie wartości opałowej Berthier wykonywa w następujący sposób: 1 gr paliwa mialkiego mięsza z 40–50gr PbO (lub 70–90 gr CO_3Pb) w tyglu porcelanowym i powoli coraz mocniej ogrzewa, aż masa stanie się płynną, studzi i rozbiwszy tygiel, wyjmuje zredukowany Pb, który po oczyszczeniu waży się. Oznaczenie to polega na przypuszczeniu, że wydzielona przez spalenie paliwa ilość ciepła jest proporcjonalną do ilości zużytego tlenu, albo do ilości wydzielonego ołowiu z glejty. Przypuszczenie to jest fałszywe, gdyż H_2 wym. $\text{O} = \text{H}_2\text{O}$, a C wym. $\text{O}_2 = \text{CO}_2$ tj. 32 cz. O odpowiadają 4 cz. wodoru i 12 cz. węgla = 1 cz. H:3 cz. C. t. j. 1 cz. H redukuje tyle Pb, co 3 cz. C. A ponieważ wartość opałowa H = 34.462 a C = 8080 kaloryj, przeto ta sama ilość zredukowanego Pb będzie odpowiadać dla H = $1 \times 34.4 = 34.4$ kaloryj, dla C = $3 \times 8 = 24$ kaloryj. Jeżeli paliwo zawiera dużo H, otrzymamy rezultaty bardzo niepewne, przytem trzeba zwrócić uwagę, że wydzielany przy tej próbie gaz również redukuje PbO. Jeżeli waga wydzielonego Pb = m , wartość opałowa paliwa będzie: $W = \frac{8080}{34.4} m$.

Przy tej próbie znaleziono, że 1 cz. C redukuje 34.52; drzewa 12–15; torfu 8–18; węgla brunatnego 14–26; węgla kamiennego piaskowego 21–31; w. kam. żużlującego się 19–27; w. kam. spiekającego się 23–31; antracytu 26–33; w. drzewnego 28–34; koksu 22–30; pirytu FeS_2 —8.7 cz. Pb.

10. Obliczenie wartości opałowej z analizy. Pierwiastki C, H, S zawarte w paliwie, łącząc się przy spalaniu z O, wywiązują ciepło, a mianowicie:

1 ^k C	spalając się na CO daje . .	2473 kaloryj
1 ^k C	" " " CO_2 " . .	8080 "
1 ^k CO	" " " CO_2 " . .	2403 "
1 ^k H	" " " H_2O płynną .	34462 "
1 ^k H	" " " H_2O parę . .	29633 "
1 ^k S	" " " SO_2 " . .	2500 "
1 ^k CH_4	na $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ płynną . .	13063 "
1 ^k CH_4	na $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ parę . . .	11856 "
1 ^k C_2H_4	na $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ płynną . . .	11858 "
1 ^k C_2H_4	na $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ parę . . .	11168 "

Jeżeli zatem znamy skład elementarny paliwa, to ilość ciepła dawaną przez 1^k jego przy spalaniu, czyli t. zw. *wartość opalową* Wc paliwa możemy obliczyć z wzoru:

$$Wc = \frac{1}{100} [8080 C + 29633 H - 637 H_2O],$$

w którym C, H, H₂O przedstawia procent węgla, wodoru wolnego, wody hygroskopijnej, wraz z wodą chemicznie związaną. Wzór ten stosuje się dla drzewa, torfu i węgla brunatnych; dla węgla zaś kamiennych lepiej nadaje się wzór:

$$W'c = \frac{1}{100} [8080 C + 34462 H].$$

Do znalezionej rezultatu z tego wzoru dla węgla kamiennych dodaje się jeszcze 5% wartości opalowej. W tym drugim wzorze H przedstawia *całkowitą* ilość wodoru, a nie wolny wodór.

Jeżeli chodzi o uwzględnienie ciepła S, wtedy mieć będziemy:

$$W''c = \frac{1}{100} [8080 C + 34462 (H - \frac{1}{8} O) + 2500 S - 637 H_2O]$$

albo dla węgla kamiennych:

$$W'''c = \frac{1}{100} [8080 C + 34462 H + 2500 S].$$

Wzorum tym można nadawać i inne postacie zależnie od tego, czy porównujemy produkta spalania przy 0°, 20° czy 100°, można też wzory te odpowiednio zaokrąglić dla celów praktyki.

Otto Gmelin wartość opalową węgla oblicza według wzoru:

$$Wc = [100 - (H_2O + popiół)] 80 - e \cdot 5H_2O,$$

w którym H₂O oznacza wodę hygroskopijną danego węgla, współczynnik zaś e zależy od tej wody hygroskopijnej i zmienia swą wartość tak:

niżej 3%	H ₂ O $e = - 4$	między 8,5—12%	H ₂ O $e = 10$
między 3—4,5%	H ₂ O $e = + 6$	12—20%	H ₂ O $e = 8$
4,5—8%	H ₂ O $e = 12$	20—28%	H ₂ O $e = 6$

nad 28% H₂O $e = 4$. Rezultaty tym sposobem otrzymane zgadzają się dobrze z pomiarami kalorymetrycznymi.

11. Bezpośrednie oznaczenie wartości opalowej uskutecznia się przez spalanie pewnej ilości paliwa w strumieniu tlenu w kalorimetrze, przeniesienie wydzielonego ciepła na oznaczoną ilość wody i obliczenie tego ciepła. Jeżeli W jest wagą wody, w wartością kaloryczną kalorimetru, $T - T'$ różnicą temperatur wody przed i po spalaniu, V wagą produktów spalania odniesionych do wody, t temperatura produktów spalania przy wyjściu z kalorimetru, S waga tlenu odniesiona do wody,

t' temperatura tlenu przy wejściu do kalorimetru, p waga ciała spalonego, wtedy wartość opałowa paliwa będzie:

$$W^{IVc} = \left[(W+w) (T-T') + Vt - S (t-t') \right] \frac{1}{p}$$

W kalorimetrach *Fischer'a*, *Alexejewa* itd. spala się do 1 gr; w kalorimetrze *Schwachhöfera* do 10 gr paliwa. Kalorimetr

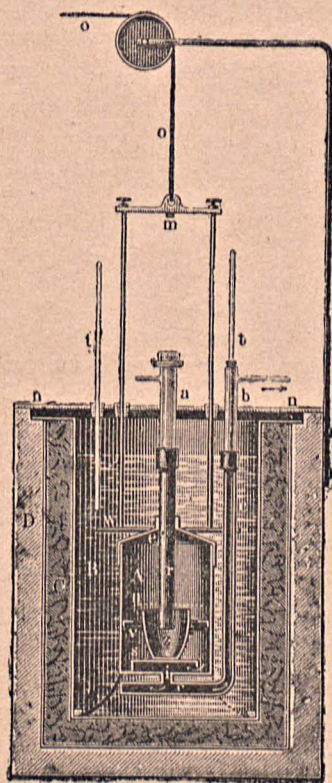


fig. 72.

Fischer'a (fig. 72.) składa się z naczynia srebrnego **A**, gazy idą wązkim otworem do komory na dnie leżącej i do rurki **b**, z niej do 2 rurek z CaCl_2 dla zaabsorbowania powstałej H_2O , następnie do 3-ech KOH aparatów dla schwycenia powstałego CO_2 , a dalej jeszcze przez rurę rozpaloną z CuO i znów przez CaCl_2 i KOH dla dopalenia wydzielających się węglowodorów niespalonych. Tlen suchy doprowadza się z gazometru rurką **a**. Materiał opałowy umieszcza się w tyglu platynowym i zapala przez rurkę **r** małym rozpalonym węglem drzewnym wagi 1–2 mgr. Przyrząd zaopatrzony jest w mięszadło i dwa termometry **t, t'**. Wody w kalorimetrze jest do $1\frac{1}{2}$ kg.

12. Zdolność parowania dla danego paliwa otrzymujemy dzieląc jego wartość opałową przez 673

t. j. $P = \frac{Wc}{637}$. Wskazuje ona ilość

wody, którą można jednym kilogramem paliwa zamienić na parę, gdyż do zamiany 1^k wody o 0° w parę o 100° potrzeba $= 100 + 537 = 637$ kaloryj.

13. Zdolność pirometryczną p paliwa otrzymamy, dzieląc wartość opałową Wc przez wagę produktów spalania odniesionych do wody. 1^k C węgla do zupełnego spalania na CO_2 wymaga 2.67^k O i daje 3.67^k CO_2 ; jeżeli spalanie odbywa się w powietrzu, wtedy na każdych 2.67^k O przypada 8.93^k N. Zatem

przy spaleniu 1^k C w tlenie będzie $p = \frac{8080}{3.67 \times 0.216} = 10203^{\circ} \text{C}$,

a w powietrzu $p = \frac{8080}{3.67 \times 0.216 + 8.93 \times 0.244} = 2719^{\circ} \text{C}$. W wzorach tych liczby 0.216 i 0.244 oznaczają ciepła właściwe CO₂ i N₂. Paliwo stałe ma $p = 800 - 1200^{\circ} \text{C}$, paliwo gazowe $p = 1200 - 1800^{\circ} \text{C}$.

14. Zdolność promieniowania ciepła na zewnątrz przez paliwo $i = J : Wc$, gdzie J oznacza ilość ciepła, wydzielaną na zewnątrz przez dane paliwo. Dla drzewa $i = 0.25$, dla węgla drzewnego $i = 0.50$, dla koksu $i = 0.55$.

15. Drzewo suche i bez popiołu średnio ma skład: C=50%, H=6%, O=43.7%, N=0.3%; jego wartość opałowa $Wc = 1110$.
 $\left[8080.50 + 29633 \left(6 - \frac{43.7}{8} \right) \right] = 4200$ kal. Gdy drzewo jest wilgotne np. ma 12% H₂O, wtedy będzie drzewa $100 - 12 = 88\%$, zatem $Wc = \frac{4200.88}{100} = 3696$ kal. a od tego jeszcze trzeba odjąć $\frac{637 \times 12}{100} = 76$ kal. Zatem będzie $Wc = 3696 - 76 = 3620$ kaloryj

Wartość opałową 1 m³ drzewa znajdziemy z wzoru $Wc = 0.42 A \cdot B \cdot S - 0.0637 ABW$, w którym $A =$ wadze 1 m³ w kg, B zawartość samego drzewa w 1 m³ bez przestrzeni wolnych, $S =$ ilość ciała stałego w drzewie, $W =$ woda hygroskopijna drzewa. Dla drzewa sosnowego w szczapach mamy np.: $A = 457$, $B = 70$, $S = 88$, $W = 12$. Wtedy dla 1 m³ będzie $Wc = 0.42 \times 457 \times 70 \times 88 - 0.0637 \times 457 \times 70 \times 12 = 1157879$ kaloryj, a $P = \frac{1157879}{637} = 1818$ k t. zn. że 1 m³ tego drzewa można 1818 k wody

o 0° zamienić w parę o 100°. Drzewa świeżo ścięte mają 20 - 60%, drzewa ścięte i dłużej leżące w lesie 18 - 25%, drzewa przeleżące na powietrzu mają 10 - 20% H₂O. Drzewo świeżo ścięte z 40% wody daje $Wc = 2700 - 3600$ kaloryj a $p = 1150^{\circ} \text{C}$, suche w powietrzu z 200% H₂O $Wc = 3000 - 3300$ kal., $p = 1520^{\circ} \text{C}$; drzewo suszone sztucznie $Wc = 3300 - 3600$ kal., a $p = 1660^{\circ}$. Objętość kłody, czyli strzały drzewa oblicza się z wzoru $O = \frac{1}{2} \pi \cdot l \cdot [D^2 + d^2 + dD]$ m³, w którym l oznacza długość, D średnicę większą, d średnicę mniejszą strzały. Jeżeli wziąć $\frac{D+d}{2} = \Delta$,

wtedy wzór można zastąpić przez dogodniejszy w liczeniu $O = 0.8.1.\Delta^2.m^3$.

Drzewa *liściaste* suche mają średnio $C = 49.6\%$, $H = 6.2\%$, $O + N = 44.2\%$, drzewa zaś *iglaste* $C = 50.5\%$, $H = 6.25\%$, $O + N = 43.25\%$, które to ilości należy przyjmować przy obliczaniu wartości opałowej drzewa. 1 sąg pruski $= 3 \times 6 \times 6 = 108 \text{ stóp}^3 = 3.34m^3$; zatem w 1 sągu będzie samego drzewa, branego:

w kłodach i szczapach . . .	72 stóp ³	= 2.22 m ³
kraślakach . . .	68 "	= 2.10 m ³
tyczkach . . .	63 "	= 1.95 m ³
chruście . . .	25—30 "	= 0.8—0.9 m ³ .

15. Węgiel drzewny ma $C = 70-95\%$, $H = 1-2\%$, $O = 2-4\%$, $H_2O \text{ hydr.} = 2-10\%$, popiołu $2-5\%$. 1 m³ waży dla węgla czerwonego bukowego 185—190 k, jodłowego czerwonego 170—180 k, świerkowego zwykłego 160—170 k, dębowego 150—160 k, olchowego 140—150 k, sosnowego 130—140 k; dla węgla drzewnego $Wc = 6-7000$ kal. Chemicznie czysty węgiel drzewny daje 8080 kaloryj. Węgla drzewnego otrzymuje się 12—18% przy prędkim, 23—28% przy powolnem zwęglaniu drzewa. Ciężar właściwy węgla drzewnego = 1.2—1.4 bez por, z porami = 0.17—0.24.

16. Torf. Ciężar właściwy torfu jest zmienny; jeżeli kostka torfowa wymiarów $10 \times 10 \times 5 = 500 \text{ mm}^3$ waży 385 gr, wtedy ciężar właściwy tego torfu = $385:500 = 0.770$ t. j. 1 m³ tego torfu waży 770 kg. C. wł. torfu włóknistego = 0.15—0.26, młodego brunatnego = 0.24—0.67, ziemistego = 0.40—0.90, smolistego = 0.64—1.04, prasowanego = 1.3—1.4. Torfy zależnie od warunków mogą mieć bardzo zmienny skład chemiczny, a tem samem przedstawiać różną wartość opałową. Lepszy torf, wysuszony na powietrzu zawiera: $C = 50-60\%$, $H = 5-6\%$, $O = 30-35\%$, $N = 1-2\%$, $H_2O \text{ hydr.} = 10-20\%$ popiołu = 5—10% i wtedy może dać $Wc = 3500-4500$ kaloryj, a najlepsze gatunki torfu do 5000 kaloryj. Np. torf z Perespy w sokalskiem dał: $H_2O \text{ hydr.} = 18.61\%$, popiołu = 5.56%, $H = 5.07\%$, $C = 43.19\%$, $O + N = 27.57\%$; przeliczając te rezultaty na torf bezwodny, otrzymamy: popiołu = 6.83%, $H = 6.23\%$, węgla = 53.06%, $O + N = 33.88\%$; przyjmując 33.88% za sam tlen, znajdziemy z $O:H_2 = 16:2 = 33.88:x$, $x = 4.23$, zatem wolnego

$H = 6.23 - 4.23 = 2.00\%$, a wody chemicznie związanej będzie: $33.88 + 4.23 = 38.11\%$, z czego obliczamy:

$$Wc = \frac{1}{100} [8080 \times 53.06 + 29633 \times 2.00 - 38.11 \times 637] = 4637 \text{ kal.},$$

$$\text{a } P = \frac{4637}{637} = 7.2 \text{ kg.}$$

Dla powierzchniowej oceny torfu wystarczyć może oznaczenie wody hygroskopijnej, popiołu; dopełnienie do 100 wskaże sumę ciał palnych. Np. cztery warstwy torfu Stojanowskiego, pow. kamioneckiego okazują:

wody hygroskopijnej	11.59%	7.61%	10.78%	13.78%
popiołu	11.22 "	39.51 "	9.20 "	9.44 "
ciał organicznych	77.19 "	52.88 "	80.02 "	76.78 "
	100.00	100.00	100.00	100.00

Z czego widać, że warstwa druga jest nienadadną na opał, warstwa zaś trzecia jest najlepszą. W ogóle przyjmuje się, że torfy mające nad 20% popiołu i do 50% ciał palnych nie mogą być eksploatowane na opał. Praktycy przyjmują, że 100^k jasnego torfu = 94.6^k 100^k t. brunatnego = 107.6^k, 100^k t. ziemistego = 104^k, a 100^k t. smolistego = 110.7^k drzewa sosnowego.

Torf zapala się przy 200°; pożar torfowisk może pochodzić od piorunów, lub też wskutek reakcyj chemicznych. Torf przy suchej destylacji daje 30—40% *węgla torfowego*, o c. wł. = 0.23—0.38. Węgiel taki ma: C = 75—85%, H = 2—4%, O = 10—15%, popiołu 5—10% i może wydać 6500—7000 kaloryj. Zastosowanie jego jest ograniczone wobec węgla drzewnego i koksu.

17. Węgiel brunatny ma c. wł. = 1.2—1.5, a mocno zanieczyszczony do 1.8; świeżo dobyte 30—60% wody; wysuszony na powietrzu 10—30% wody; wysuszony przy 100° i wystawiony na powietrze wciąga 10—15% wody. Popiołu zawiera 1—50%; często węgle brunatne zawierają siarkę od 1—2% w postaci FeS₂, gorsze węgle mogą zawierać więcej siarki; mają też do 1% N; dobre węgle brunatne okazują skład:

węgla	50—65%
wodoru	1—2 "
wody chemicznie związ.	20—30 "
wody hygroskopijnej	10—25 "
popiołu	5—10 "

i mogą wydać $Wc=4000-6000$ kaloryj. *Koks* z węgla brunatnego otrzymuje się tylko z lepszych gatunków: lignitu, węgla smolistych, używa się niekiedy w metalurgii.

18. Węgiel kamienny ciemny, czarny, niekiedy szary lub brunatnawy. Szary odcień pochodzi od większych ilości popiołu; połyskliwy lub matowy. Ciężar właściwy $=1.25-1.40$, antracytowe węgle mają c. wł. $=$ do 1.70 . Węgla kamienne *Muck* dzieli na typy:

1. suche, długopłomienne, *piaszyste*: $C=75-80$; $H=5.5-4.5$; $O=15-19.5$; $O:H=3-4$; koksu $50-60$; $NH_3=5-12$; mazi $=15-18$; gazu $=20-30\%$; $d=1.25$.

2. tłuste, długopłomienne, *gazowe*: $C=80-85$; $H=5-5.8$; $O=10-14.2$; $O:H=2-3$; koksu $60-68$; $NH_3=3-5$; mazi $=12-15$; gazu $=17-20\%$ $d=1.28-1.30$.

3. tłuste, topliwe, *kowalskie*: $C=80-85$; $H=5-5.5$; $O=5.5-11$; $O:H=1-2$; koksu $=68-74$; $NH_3=1-3$; mazi $=10-13$; gazu $=15-16\%$; $d=1.30$.

4. tłuste, krótkopłomienne, *koksowe*: $C=88-91$; $H=4.5-5.5$; $O=5.5-6.8$; $O:H=1$; koksu $=74-82$; $NH_3=1$; mazi $=5-10$; gazu $=12-15\%$; $d=1.30-1.35$.

5. chude, krótkopłomienne, *antracytowe*: $C=90-93$; $H=4-4.5$; $O=3-5.5$; $O:H=1$; koksu $=82-90$; $NH_3=0-1$; mazi $=2-5$; gazu $=8-12\%$; $d=1.35-1.40$.

Węgla świeżo dobyte mają znaczną i zmienną zawartość wody, w każdym razie mniejszą od węgla brunatnych i torfu. Wysuszone na powietrzu mają $2-4\%$ wody; węgle bogate w H i O wciągają z wilgotnego powietrza H_2O , najmniej węgle antracytowe; zawartość H_2O w węglach nie przechodzi $7-8\%$. Popiołu mają węgle kamienne $2-10\%$; gorsze gatunki do 20% . Węgla kamienne zawierają siarkę w postaci FeS_2 , wolnej S, i w postaci związków organicznych siarkowych; często siarki jest $0.5-3\%$; węgle zawierają $0.2-2\%$ N, niektóre gatunki nawet 5% N; węgle kamienne zawierają wolne gazy, a głównie CH_4 i N; $100gr$ węgla daje $30-50^{cc}$ gazów, a niekiedy nawet 200^{cc} gazów. Na składzie węgle kamienne mogą uleść samozapaleniu. Węgla dają $Wc=6000-7000$ kaloryj; antracytowych węgla $Wc=7500-8000$ kaloryj. Bezpośrednie pomiary kalorymetryczne dają nawet więcej nad teoretyczną wartość Wc .

19. Koks z węgla kamiennego posiada $d=1.2-1.9$; na powietrzu ma $1-2\%$ wody, świeżo gaszony $10-20\%$ H_2O ;

popiołu koks zawiera 4–8⁰/₀; zawiera w swoim składzie głównie C, nieco H (0.3–0.5) i O (2–2.5⁰/₀), a czasem i S; wartość opałow koks = 7000–7800 kaloryj.

20. Brykiety mogą mieć tak rozmaity skład, że nie ogólnego o badaniu ich powiedzieć nie można; składają się one z miału węglowego węgla kamiennych i brunatnych, z odpadków torfu, węgla drzewnego z odpowiednim lepiwem, a niekiedy i dodatkami, mającemi na celu wzmocnienie palności ich. Jako lepiwo używa się zwykle stałą maź, cement magnowy, szkło wodne, dekstrynę, klej, kleister, wyciągi mechów, żywice, asfalt itd. Niektóre gatunki węgla miałkiego można na ciepło prasować bez lepiwa. W handlu istnieją pod rozmaitemi nazwami i wartość opałow ich jest różną. Największe zastosowanie mają na okrętach i kolejach ze względu na oszczędność zajmowanej przestrzeni.

21. Nafta, oleje naftowe, odpadki naftowe jako materiał opałow już dziś są bardzo używane i jeszcze większą mają przed sobą przyszłość. Ponieważ skład chemiczny najróżniejszych naft jest zbliżony, przeto ich wartość opałow jest stalszą i pewniejszą od wszelkich innych rodzajów paliwa, a z drugiej strony jest bardzo wysoka, gdyż wynosi $Wc = 10 - 12000$ kaloryj, zatem przewyższa znacznie wartość najlepszych węgla i koks. Nie zawiera w sobie wody hygroskopijnej, ani też popiołu; lecz wymaga za to specjalnych urządzeń palenisk. Przy średniej zawartości $C = 86\%$ $H = 14\%$ otrzymuje się:

$$Wc = \frac{1}{100} [8080 \times 86 + 34462 \times 14] = 11772 \text{ kaloryj.}$$

22. Gaz świetlny przy paleniu wywiązuje wiele ciepła, na podstawie czego używa się on do opalania. Jako składniki ciepłodajne zawiera:

$$H = 40 - 50\% \text{ obj. } 1^k \text{ daje } 34462 \text{ (29633) kaloryj}$$

$$CH_4 = 30 - 40\% \quad " \quad 1^k \quad " \quad 13063 \text{ (11856) } \quad "$$

$$CO = 8 - 14\% \quad " \quad 1^k \quad " \quad 2473 \quad "$$

prócz tego małe ilości C_2H_4 , C_3H_6 , C_6H_6 itd.

Gaz posiada następujący skład: I. heidelbergski, II. królewiecki, III. hanowerski, IV. lwowski ¹⁾.

¹⁾ „Kosmos“, 1885. 87.

	I.	II.	III.	IV.
wodoru H_2 . . .	46.20%	52.75%	47.60%	46.30%
metanu CH_4 . . .	34.12	35.28	38.75	34.12
tlenku węgla CO	8.88	4.00	7.42	8.00
kwasu węglow. CO_2	3.01	1.40	0.48	3.60
etylenu C_2H_4 . . .	2.55	2.01	2.48	} 5.20
propylenu C_3H_6 . . .	1.21	0.72	0.64	
benzolu C_6H_6 . . .	1.33	0.66	0.59	
tleny O	0.65	—	0.02	1.40
azotu N	2.15	3.18	2.02	2.53

$1 m^3$ gazu średniego składu, w odniesieniu do wody o 0° może wydać kaloryj:

wodoru H_2	48%	$\times 3070 = 1473$	kal.
metanu CH_4	36	$\times 9500 = 3420$	"
tlenku węgla CO	8	$\times 3050 = 244$	"
etylenu C_2H_4	2.3	$\times 15000 = 345$	"
propylenu C_3H_6	0.7	$\times 22500 = 157$	"
benzolu C_6H_6	0.8	$\times 35400 = 283$	"

5922 kaloryj.

Tu ilości 3070, 9500 itd. oznaczają ciepła spalania $1 m^3$ ciał gazowych w odniesieniu do wody o $t^0 = 0^0$.

Ponieważ 100^k dobrego węgla ($Wc = 8000$ kaloryj) daje $27-30 m^3$ gazu, $1^k = 0.3 m^3$ gazu = 1600 kaloryj, przeto otrzymany gaz odpowiada $1600:8000 = \frac{1}{5} = 20\%$ wartości opałowej węgla. Koszt otrzymania tegoż samego skutku kalorycznego przy gazie i węglu kamiennym jest 10-20 razy droższym dla gazu.

Tablica XIII. Ciężary objętościowe par i gazów.

Ciało	Wzór	Ciężar cząsteczkowy	Znaleziony ciężar objętości Pow=1	Ciężar 1 l w gr. przy 0° i 760mm (Krytów)
acetylen . . .	C_2H_2	25,94	0,92	1,165
amoniak . . .	NH_3	17,01	0,597	0,761
arsenowodór . .	AsH_3	77,9	2,695	3,49
azot	N_2	28,02	0,9714	1,256
bezwodnik azot.	N_2O_3	75,90	2,63	3,40
„ podchlorawy	Cl_2O	86,70	3,02	3,90
„ siarkawy .	SO_2	63,90	2,25	2,87
brom	Br_2	159,52	5,54	7,16
bromowodór . .	BrH	80,76	2,71	3,63
chlor	Cl_2	70,74	2,47	3,18
chlorek boru . .	$BoCl_3$	117,01	3,94	5,26
„ cyanu . . .	$CNCl$	61,35	2,131	2,755
„ etylu . . .	C_2H_5Cl	64,31	2,219	2,889
„ metylu . .	CH_3Cl	50,34	1,738	2,261
chlorowodór . .	HCl	36,37	1,278	1,635
cyan	C_2N_2	51,96	1,806	2,330
cyanowodór . .	CNH	26,98	0,948	1,210
etan	C_2H_6	29,94	0,92	1,165
etylen	C_2H_4	27,94	0,971	1,254
dwutlenek azotu.	NO_2	45,93	1,57—2,00	2,06
„ węgla . . .	CO_2	43,89	1,529	1,9774
fluorek boru . .	$BoFl_3$	68,08	2,31	3,05
„ krzemu . .	$SiFl_4$	104,54	3,60	4,66
fluorowodór . .	FlH	20,06	0,693	0,896
fosforowodór . .	PH_3	33,96	1,214	1,52
jod	J_2	253,08	8,716	11,3
jodowodór . . .	JH	127,54	4,44	5,73
metan	CH_4	15,97	0,558	0,716
powietrze . . .	—	[28,9]	1,00	1,2923
rtęć	Hg	199,8	6,976	8,9
siarkowodór . .	SH_2	33,98	1,171	1,523
tlen	O_2	31,92	1,056	1,430
tlenochlorek węgla	$COCl_2$	98,67	3,46	4,43
tlenek azotawy .	N_2O	43,98	1,527	1,971
„ azotu . . .	NO	29,97	1,039	1,343
„ węgla . . .	CO	27,93	0,968	1,254
woda	H_2O	17,96	0,6135	0,806
wodór	H_2	2,00	0,06926	0,08958

Tablica XIV. Temperatury topliwości metali.

Antymon	420—450 ⁰	nikiel	1450—1600 ⁰
bismut	268.3	olów	320—340
cyna	232	palad	1360—1900
cynk	412	platyna	1460—2200
glin	600—850	selen	217
kadm	310—320	stal	1300—1400
kobalt	1800	surowiec biały	1050—1100
magn	500—750	surowiec szary	1100—1275
mangan	1900	złoto	1100—1250
miedź	1000—1200	żelazo	1500—1800

Tablica XV. Przewodnictwo ciepła główniejszych ciał.

dla stałych srebro = 100, dla płynów woda = 100, dla gazów powietrze = 100.

Alkohol amyłowy	18.5	kadm	20.1
„ etylowy	30.1	kauczuk	0.024
„ metylowy	27.3	lód	0.21
amoniak	91	magn	34.3
antymon	4.0	miedź	73.6
azot	98	mosiądz	25.8
benzol	26.81	nowe srebro	6.3
bismut	1.8	oliwa	32.1
chloroform	29.5	olów	8.5
cymol	15.9	platyna	8.4
cyna	15.2	rtęć	1.35
cynk	28.1	stal	11.6
drzewo sosnowe	0.027	szkło	0.046
dwusiarczek węgla	33.6	tlen	102
dwutlenek węgla	98	tlenek azotawy	64
eter	32.6	„ azotu	95.1
etylen	74	trociny	0.0112
gaz błotny	139	wodór	710
gaz świetlny	267	xyłol	17.1
glin	31.3	złoto	53.2
gliceryna	59.9	żelazo	11.9

Tablica XVI. Ciepło właściwe główniejszych ciał.

Alkohol	0.4534	mosiądz żółty	0.0883
amoniak	0.5202	nafta	0.511
antymon	0.0499	oliwa	0.471
aragonit	0.203	ołów	0.032
arsen	0.506	parafina	0.700
azot	0.2438	para wodna	0.4805
bazalt	0.238	platyna	0.0329
bismut	0.0298	potas	0.116
brom	0.107	powietrze	0.2377
bronz	0.1043	rtęć	0.0335
chrom	0.099	selen	0.084
cyna	0.055	siarka	0.16—0.24
cynk	0.094	sól kuchenna	0.129
dwusiarczek węgla	0.1596	stal	0.1175
eter	0.428	srebro	0.0559
glin	0.22	szlak	0.1888
gneis	0.1723	szkło	0.198
granit	0.1892	szpat wapienny	0.206
lawia	0.199	tlen	0.2175
lód	0.502	terpentyna	0.4106
magn	0.245	węgiel	0.204
marmur	0.216	wodór	3.3996
mangan	0.1217	wosk	0.429
miedź	0.0933	złoto	0.0316
mosiądz czerwony	0.0899	żelazo	0.113

Tablica XVII. Ciepło topliwości główniejszych ciał.

Azobenzol	27.9 kal.	chlorek wapniowy	
azotan potasu	48.9 "	CaCl ₂ .6H ₂ O	40.7 kal.
" sodu	64.9 "	chromian sodu	
azoxybenzol	21.6 "	CrO ₄ Na ₂ .10H ₂ O	37.4 "
benzol	29.1 "	cyna	13.3 "
benzofenon	23.7 "	cynk	28.1 "
bismut	12.6 "	fenol	24.9 "
bromek ołowiu PbBr ₂	12.3 "	fosfor	4.74 "
brytanika	28.0 "	jod	11.7 "
chlorek ołowiu PbCl ₂	20.9 "	jodek ołowiu	11.5 "

gal	19.1 kal.	palad	36.3 kal.
kadm	13.3 "	parafina	35.1 "
kwas fosforowy	25.7 "	paratoluidyna	35.8 "
" krotonowy	25.3 "	paraxylol	39.2 "
" mrówkowy	57.4 "	platyna	27.2 "
" octowy	44.3 "	podsiarczyn sodu + 5aq.	37.6 "
" palmitynowy	39.2 "	rtęć	2.8 "
" siarkowy SO ₄ H ₂	24.0 "	siarka	9.4 "
" stearowy	47.6 "	srebro	21.1 "
mentol	18.9 "	surowiec biały	33 "
naftalin	35.7 "	" szary	23 "
ólów	5.86 "	żużel wysok. piec.	50 "

Tablica XVIII. Ciepło parowania główniejszych ciał.

Alkohol amyłowy	121.3 kal.	dwutlenek siarki SO ₂	91.7 kal.
" etyłowy	208.9 "	" węglu CO ₂	56.2 "
" metyłowy	267.5 "	eter	89.96 "
amoniak	294.2 "	jod	23.95 "
amylen	75.0 "	kwas masłowy	114.7 "
anilina	93.3 "	" mrówkowy	120.7 "
benzol	93.4 "	" octowy	84.9 "
brom	45.6 "	" walerjanowy	103.5 "
chlerek arsenu AsCl ₃	69.7 "	nafta	76.3 "
" cyny SnCl ₄	30.5 "	rtęć	62.0 "
" fosforu PCl ₃	51.4 "	siarczek węgla CS ₂	86.7 "
" węglu CCl ₄	61.96 "	siarka	362.0 "
chloroform	72.8 "	terpentyna	74 "
cymol	66.3 "	toluol	83.5 "

Tabl. XIX. Ciepło spalania główniejszych ciał organicznych.

Acetylen	C ₂ H ₂	11923 kaloryj
alkohol amyłowy	C ₅ H ₁₂ O	8958 "
" etyłowy	C ₂ H ₆ O	7184 "
" izobutyłowy	C ₄ H ₁₀ O	8604 "
" metyłowy	CH ₄ O	5307 "
" n. propylowy	C ₃ H ₈ O	8005 "
amylen	C ₅ H ₁₀	11491 "
anilina	C ₆ H ₇ N	8794 "

benzol	C_6H_6	.	.	9949	kaloryj
białko jaj	—	.	.	5470	"
celluloza	$C_6H_{10}O_5$.	.	4200	"
cymol	$C_{10}H_{14}$.	.	10460	"
dekstroza	$C_6H_{12}O_6$.	.	3762	"
dekstryna	$C_6H_{10}O_5$.	.	4180	"
etan	C_2H_6	.	.	12347	"
eter etylowy para	$C_4H_{10}O$.	.	8921	"
" metylowy	C_2H_6O	.	.	7596	"
etylen	C_2H_4	.	.	11858	"
fenol	C_6H_6O	.	.	7681	"
gliceryna	$C_3H_8O_3$.	.	4265	"
gluten	—	.	.	obj. 5990	"
heksan	C_6H_{14}	.	.	11618	"
izobutylen	C_4H_8	.	.	11618	"
izonaften	C_9H_{18}	.	.	obj. 10966	"
kamfora	$C_{10}H_{16}O$.	.	obj. 9298	"
krochmal	$C_6H_{10}O_5$.	.	4228	"
kwaz bursztynowy	$C_4K_6O_4$.	.	3019	"
" galusowy	$C_7H_6O_5$.	.	obj. 3734	"
" masłowy	$C_4H_8O_2$.	.	5647	"
" mrówkowy	CH_2O_2	.	.	1367	"
" octowy	$C_2H_4O_2$.	.	3480	"
" olejowy	$C_{18}H_{34}O_2$.	.	obj. 9495	"
" palmitynowy	$C_{16}H_{32}O_2$.	.	9226	"
" stearowy	$C_{18}H_{36}O_2$.	.	9429	"
" szczawiowy	$C_2O_4H_2$.	.	672.5	"
" winny	$C_4H_6O_6$.	.	1745	"
maltoza	$C_{12}H_{22}O_{11}$.	.	obj. 3941	"
mezytylen	C_9H_{12}	.	.	10424	"
metan	CH_4	.	.	13063	"
mięso	—	.	.	5640	"
naftalin	$C_{10}H_8$.	.	9773	"
nonaften	C_9H_{18}	.	.	obj. 10954	"
olej lniany	—	.	.	9323	"
" rzepakowy	—	.	.	9621	"
oliwa	—	.	.	9442	"
pepton	—	.	.	5298.8	"
propan	C_3H_8	.	.	12027	"

propylen	C_3H_6	.	.	11731	kaloryj
sacharoza	$C_{12}H_{22}O_{11}$.	.	3921	"
sernik	—	.	.obj.	5626	"
terpentyna	$C_{10}H_{16}$.	.	10852	"
tłuszcz masła	—	.	.	9192	"
tłuszcz zwierzęcy	—	.	średnio	9400	"
toluol	C_7H_8	.	.	19150	"
węlna	—	.	.obj.	5564	"
xylole	C_8H_{10}	.	.	10229	"

Tablica XX. Główniejsze dane krytyczne.

T = temperatura krytyczna, p = ciśnienie krytyczne w atmosferach.

Aceton . . .	232.8 ^o T	52.2p	dwutlenek węgla	31.1 ^o T	73p
acetylen . . .	37.05	68	etan . . .	—35	45.2
alkohol . . .	234.3	62.1	eter . . .	197	35.7
alkohol metyl.	240	78.5	etylen . . .	9.2	58
amoniak . . .	130	115	metan . . .	—81.8	54.9
azot . . .	—146.5	33	mrówk. etylu .	230	48.7
benzol . . .	291.5	60.5	mrówk. metylu	212	61.6
bezw. siarkawy	155.4	78.9	octan etylu .	239.8	42.6
chlor . . .	141	83.9	powietrze . .	—141.1	39.6
chlerek etylu .	182.6	52.6	propylen . . .	90.2	—
„ metylu	141.5	73	siarkowodór .	100.2	92
chloroform . .	260	54.9	tiofen . . .	317.3	47.7
chlorowodór .	51.25	86	tlen . . .	—118.8	50
cyan . . .	124	61.7	tlenek azotawy	35.4	75
czterochl. cyny	318.7	36.9	tlenek azotu .	—93.5	71.2
czterochl. węgla	285.3	44.97	tlenek węgla .	141.1	35.9
dwuetylamin .	220	38.7	woda . . .	ca 370	195.5
dwusiarczek			wodór . . .	—174.2	98.6
węgla . . .	279.6	78.1			

Tabl. XXI. Ciężary atomowe pierwiastków.

Grupa	I.		II.		III.		IV.		V.		VI.		VII.		VIII.		
				RO		R ₂ O ₃	RH ₄	RO ₂	RH ₃	R ₂ O ₅	RH ₂	RO ₃	RH	RH			
1	H=1																
2	Li=7.01	Be=9.08	B=10.9	C=11.97	N=14.01	O=15.96	F=19.06										
3	Na=23.00	Mg=24.3	Al=27.04	Si=28.3	P=30.96	S=31.98	Cl=35.37										
4	K=39.08	Ca=39.91		Ti=48.0	V=51.1	Cr=52.0	Mn=54.8										
5	Cu=63.18	Zn=65.10	Ga=69.9	Ge=72.3	As=74.9	Se=78.87	Br=79.76										
6	Rb=85.2	Sr=87.3	Yt=88.9	Zr=90.4	Nb=93.7	Mo=95.9											
7	Ag=107.66	Cd=111.8	In=113.6	Sn=118.8	Sb=119.6	Te=125.0	J=126.54										
8	Cs=132.7	Ba=136.9	Di=138.2 La=138.2	Ce=139.9													
9																	
10			Yb=172.6		Ta=182	W=184											
11		Hg=199.8	Tl=203.7	Pb=206.4	Bi=208.9												
12				Th=231.9		U=238.8											

Fe=55.88, Co=58.6
Ni=58.6, Cu=63.18

Ru=101.4, Rh=102.7
Pd=106.35, Ag=107.66

Os=190.3, Ir=192.5
Pt=194.3, Au=196.7

SPIS RZECZY.

	Str.		Str.
Amoniak i sole amonowe	1	Kolorimetr	142
Analiza mechaniczna	119	Kotłowiec	45
Areometry	87	Krytyczne dane	175
Atomowe ciężary	176	Kuchenna sól	56
Azotany	12	Kwas azotawy	140
Azotometry	3	„ azotowy	72
Azotowe ciała	8	„ siarkowy	76
Azoty	12	„ solny	66
Bakterjologia wody	147	Magnezyt	40
Brunatniak manganowy	53	Margiel	40
Brunatny węgiel	166	Materyały opalowe	157
Brykiety	163	Mechaniczna analiza	119
Chloran potasu	58	Mydło potasowe	132
Ciepło parowania	173	Nafta	168
„ spalenia	173	Nawozy	104
„ topliwości	172	Nitrometry	13
„ właściwe	172	Nitroza	12
Ciężary atomowe	176	Odpadki naftowe	168
„ objętościowe gazów	170	Oleje naftowe	168
„ właściwe	86	Opalowe materyały	157
Cyanek potasu	59	Opalowa wartość	161
Dolomit	40	Paliwo	157
Drzewo	164	Piasek	119
Drzewny węgiel	165	Piknometry	88
Gaz świetlny	168	Podchloryny	47
Gazowe wody	1	Polewa	100
Gazovolumetr	17	Popiół	18
Gips	44	Porcelana	100
Gлина	115	Potaż	18
Gmelina sól czerwona	61	Przewodnictwo ciepła	171
„ „ żółta	60	Rodanek potasu	63
Hydrotimetr	135	Saletra potasowa	65
Kalorimetr	163	Soda	18
Kamienny węgiel	167	Sól kuchenna	56
Kaolin	100	Stal	90
Koks	167	Surowiec	90

	Str.		Str.
Szkliwo	100	Wątroba siarczana	64
Szkło	100	Węglan sodowo-potasowy	35
Temperatura topliwości	171	Woda	131
Torf.	165	Woda utleniona	51
Twardość wody	131	Wodniki	18
Ultramaryna	97	Zdolność parowania	163
Volumenometr	89	" pirometryczna	162
Waga Mohra	90	" promieniowania	164
Wapniak	40	Ziemia	111
Wapno bielące.	47	Żelazo	90
Wartość opałowa.	161		

PODREĆCZNIK
ANALIZY CHEMICZNO-TECHNICZNEJ

NAPISAŁ

BRONISŁAW PAWLEWSKI,
PROFESOR C. K. SZKOŁY POLITECHICZNEJ WE LWOWIE.

CZĘŚĆ II.

Z RYSUNKAMI od 73—111 I TABLICAMI W TEKŚCIE.

L W Ó W.

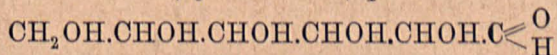
NAKŁADEM AUTORA.

Z I. ZWIĄZKOWEJ DRUKARNI WE LWOWIE — UL. LINDEGO L. 4.

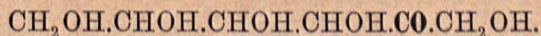
1906.

Charakterystyka ciał cukrowych.

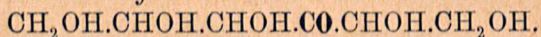
§. 1. **Ciałami cukrowemi**, lub wprost **cukrami** nazywamy związki naturalne, lub syntetycznie otrzymane, odpowiadające sumarycznemu wzorowi: $Cx + nH_2O$, w którym x i n może się zmieniać w pewnych granicach. Z tego względu związkom tym oddawna nadano nazwę *węglowodanów* i nazwę tę dotychczas się używa, chociaż jest ona niewłaściwą. Ściślej biorąc rzecz, ciałem cukrowem może być alifatyczny alkohol wielowartościowy równocześnie o naturze: 1^o aldehydowej, 2^o ketonowej, lub 3^o bezwodnikowej. W pierwszych dwóch razach powstają cukry prostsze (monosacharydy), w trzecim cukry więcej złożone (polisacharydy). Cukier, posiadający charakter aldehydowy, posiada na końcu łańcucha alifatycznego grupę karbonylową CO, która łączy się z jednej strony z resztą łańcucha, a z drugiej z atomem wodoru: zatem jest grupą aldehydową $-C \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{H} \end{smallmatrix}$; grupa taka jest możliwą tylko na końcu łańcucha i cukry, posiadające taką grupę, nazywają się *aldozami* np. glukozy, mannozy, galaktozy, gulozy, taloza są właśnie aldozami ogólnego wzoru $C_6H_{12}O_6$, a jedna z glukozy np. dekstroza handlowa, jako aldoza, posiada rozwinięty wzór:



Cukry, posiadające grupę karbonylową CO w samym łańcuchu, zatem grupę ketonową, noszą nazwę *ketoz.* Ketozami wzoru $C_6H_{12}O_6$ są np. fruktozy, sorbinoza, α -akroza. Zwykła np. lewuloza, albo cukier owocowy, posiada wzór rozwinięty:



Do dziś z ketoz znamy tylko takie, w których grupa CO znajduje się na drugim miejscu łańcucha — nie znamy zaś ketoz, w którychby grupa CO zajmowała 3 miejsce łańcucha t. j. nie znamy cukru o budowie:



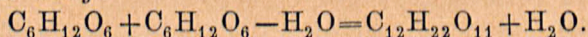
choć jest on możliwym i niewątpliwie otrzymać się da.

Wogóle, dla wyrażenia, że ciało posiada charakter ciał cukrowych, nadaje się takiemu ciału końcówkę *oza*; liczbę atomów węgla w ciele cukrowem wyraża się również odpowiednią nazwą np. trioza, tetroza, pentoza, heksoza, heptoza, oktoza, nonoza itd. dla ciał $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4$, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_7$, $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_8$, $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_9$, itd. Można kombinować tak nazwy, że będą one wskazywały równocześnie ilość atomów węgla i charakter ciała cukrowego: może być np. aldoheksoza, t. j. cukier wzoru $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ o charakterze aldehydowym (aldoza) i ketoheksoza t. j. cukier wzoru $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ o charakterze ketonowym (ketoza). Dla cukrów używane też są nazwy, wskazujące na pochodzenie cukru np. maltoza, sorbinoza, galaktoza, laktoza, mannoza, gliceroza, erytroza itd.

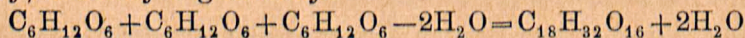
Powyższe ciała cukrowe: ketozy i aldozy wogóle noszą nazwę *monoz* albo *monosacharydów*, to znaczy, że przy przemianach chemicznych nie rozpadają się one na cukry z ilością atomów węgla o połowę mniejszą od ilości atomów węgla w cukrze pierwotnym. Szczególniej nazwa *monoz* odnosi się do cukrów wzoru $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ najbardziej rozpowszechnionych i technicznie ważnych. Jeżeli z *dwóch* cząsteczek jednej i tej samej monozy, lub nawet z *dwóch* cząsteczek dwóch różnych monoz wydzielimy *jedną* cząsteczkę H_2O , otrzymujemy t. zw. *biozy* np. maltoza $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ jest biozą, powstałą z dwóch cząsteczek dekstrozy:



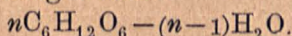
sacharoza $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ jest biozą, powstałą z jednej cząsteczki dekstrozy i jednej cząsteczki lewulozy, przez odjęcie z nich cząsteczki wody:



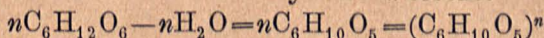
Jeżeli z 3 cząsteczek monozy wydzielimy 2 cz. H_2O , powstaje t. zw. *trioza* np. rafinoza $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_{16}$ powstaje z glukozy, fruktozy i galaktozy:



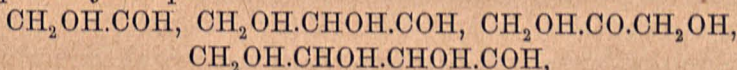
Biozy, triozy należą do t. zw. *polioz*, albo *polisacharydów*. Odróżnia się i drugą grupę *właściwych polioz*, do której należy: krochmal, dekstryny, glikogen, celuloza itd. Ta grupa powstaje wogóle według wzoru:



Jeżeli n jest dość wielkiem, wtedy poliozy te co do powstawania i składu można wyrazić wzorem:

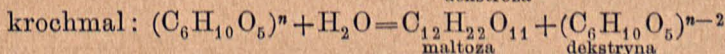
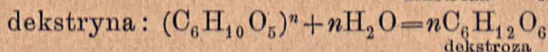
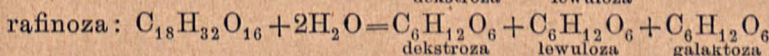
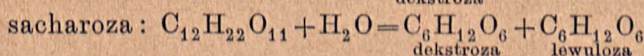
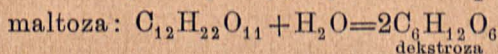


który dokładnie odpowiada rezultatom analitycznym, otrzymywanym dla tych polioz. Nazw: bioza, trioza — jako poliozy, nie należy brać za równoznaczne z nazwami: bioza, trioza, tetroza i t. d. używanych dla oznaczenia związków najprostszycch np.:



które zawierają po 2, 3, 4, 5 atomów węgla w swej cząsteczce i które wykazują reakcyje chemiczne także same, jak i właściwe ciało cukrowe.

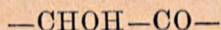
Poliozy lub polisacharydy powstały z monoz przez odjęcie z nich pewnej ilości cząsteczek H_2O ; zatem odwrotnie przez przyłączenie (hydrolizę) do polioz odpowiedniej ilości cząsteczek H_2O rozpadają się one na odpowiednie monozy np.:



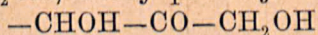
Podobne hydrolizy, albo inwersye t. j. przemianę jednego ciała cukrowego w drugie, lub rozkład jednego ciała cukrowego na 2—3 itd. inne ciała, można wykonać sposobami chemicznymi lub też działaniem pewnych fermentów na ciała cukrowe np. diastazu, inwertyny, glukazu itd.

§. 2. Charakterystyka monoz. Dotąd z wystarczającą dokładnością zbadane są pod względem chemicznym tylko główniejsze monosacharydy, czyli monozy. Monozami wogóle nazywamy aldehydo- lub ketonoalkohole z jednym lub wie-

loma hydroksylami, z których jeden znajduje się przy atomie węgla, bezpośrednio połączonym z karbonilem. Zatem w mono-
zach występuje grupa



nadająca charakter wybitny samemu ciału. Sam karbonil CO dalej może być połączonym z H, wtedy przechodzi w grupę aldehydową $-\text{COH}$, a sam cukier będzie aldozą wzoru $-\text{CHOH}-\text{COH}$; albo CO może być z drugiej strony połączony z grupą CH_2OH , wtedy powstaje ketoza, wzoru:



Wszystkie monozy: aldozy, czy ketozy, okazują zastępujące charakterystyczne reakcje:

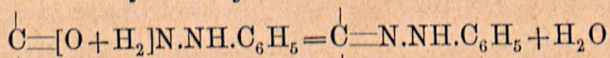
1. Przy ogrzewaniu z alkaliarni barwią się na kolor żółty, następnie brunatny, w końcu przechodzą w ciało żywicowate, które jest niewątpliwie bardziej złożonym produktem dalszej kondensacyi monoz z wydzieleniem odpowiedniej ilości wody.

2. Przy ogrzewaniu monoz z amoniakalnym roztworem soli srebra następuje wydzielenie (redukcya) Ag_2 w postaci zwierciadła metalicznego, przyczem monoza utlenia się na odpowiedni kwas.

3. Monozy redukują przy ogrzewaniu alkaliczne roztwory soli miedziowych na Cu_2O t. j. redukują znane odczynniki: *Fehlinga*, *Soldaini*, *Osta* itd. Niektóre monozy redukują nawet kwaśne roztwory soli miedziowych n. p. znany odczynnik *Barfoed'a*.

4. Najważniejszą reakcją monoz jest reakcya z fenylhydrazyną $\text{C}_6\text{H}_5.\text{NH}.\text{NH}_2$, która z monozami, dzięki obecności w nich grupy $-\text{CHOH}-\text{CO}-$, daje dwa charakterystyczne związki: *hydrazony* i *ozazony*.

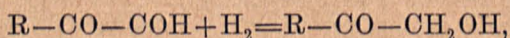
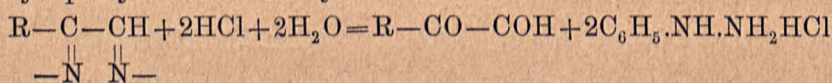
Jeżeli monozę ogrzewać z nadmiarem fenylhydrazyny, rozpuszczonej w $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, reaguje fenylhydrazyna *najpierw* na grupę karbonilową monozy



a powstający tu produkt reakcyi nosi nazwę hydrazonu; w *drugiej* fazie znów fenylhydrazyna działa na grupę $\begin{array}{c} | \\ \text{CHOH} \\ | \end{array}$, sąsiadującą z karbonilem; grupa ta traci dwa atomy H, które rozszczepiają fenylhydrazynę na amoniak i anilinę:

mniej ważną. O wiele większe znaczenie posiada w tym kierunku druga reakcja ozazonów.

2° Ozazony przez krótkie i słabe ogrzewanie z dymiącym HCl odczepiają fenylhydrazynę, a przyłączają 2O, przechodząc w ketoaldehydy typu: R—CO—COH, zwane *ozonami*. Ozony można wydzielić w postaci związków ołowianych, oczyścić i po rozkładzie otrzymać w stanie wolnym. Ozony przy redukcji, zapomocą $Zn + C_2H_4O_2$, przechodzą w ketozy; reakcye powyższe można wyrazić wzorami:



zatem przy obu reakcyach z ozazonów, czy to przez ozaminy, czy przez ozony dochodzimy do ketoz.

Ponieważ i ketozy: R.CO.CH₂OH i aldozy: R.CHOH.COCH₂OH dają ten sam ozazon: R—C—CH, przeto z niego w obu

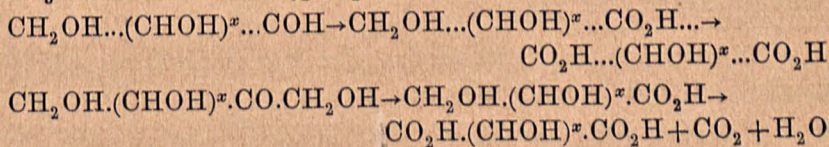


razach otrzymamy ketozę t. j. z ketozy dochodzimy do ketozy i z aldozy dochodzimy również do ketozy; za pomocą reakcyi ozazonowej możemy jeden cukier przemieniać w drugi n. p. cukier gronowy możemy przeprowadzić w cukier owocowy. Z trzech różnych monoz: glukozy, lewulozy i mannozy otrzymuje się *jeden* i ten sam ozazon, który daje tylko *jeden* ozon, a ten tylko jedną ketozę, która się okazała lewulozą.

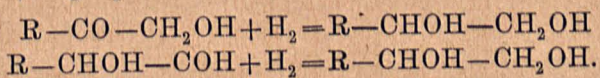
§. 3. Budowa monoz. Najważniejszem jest wykazanie budowy heksoz, gdyż z ich budowy można wnioskować o budowie prostszych monoz, które stoją w związku genetycznym z heksozami; z budowy monoz można wysnuwać do pewnego stopnia wnioski o budowie polioz. Budowa heksoz wpływa z następujących stwierdzonych faktów:

1° różnemi sposobami stwierdzono, że wielkość cząsteczkowa heksoz wyraża się wzorem C₆H₁₂O₆; 2° w cząsteczce heksoz jest grupa karbonilowa CO, gdyż są one aldehydami lub ketonami, obecność CO wynika z już przytoczonych i jeszcze następujących reakcyj: a. z utlenienia heksoz na kwasy *heksonowe* — najpierw jednokarbonowe, następnie dwukarbo-

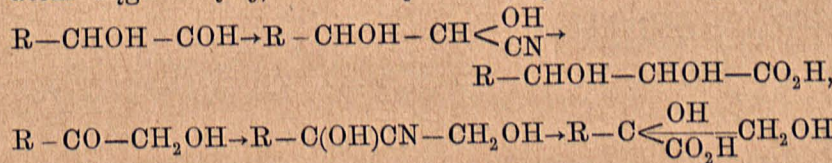
nowe o tej samej ilości atomów węgla przy aldozach, o mniejszej ilości atomów węgla przy ketozach :



Za ogólną cechę heksoz można też uważać powstawanie kwasu *lewulinowego* (CH₃.CO.CH₂.CH₂.CO₂H) przy ogrzewaniu ich ze słabymi kwasami. Tu też powstają ciała huminowe i HCO₂H. *b.* z redukcji heksoz na alkohole, zwane *heksitami*, o tej samej ilości atomów węgla, przyczem grupa CO przechodzi w CHOH, a grupa —COH w grupę —CH₂OH np.:



Przez przyłączenie H₂ powstaje przy ketozach C asymetryczny, przy aldozach nie. *c.* ze zdolności przyłączania CNH przyczem powstają t. zw. *cyanhydryny (oksnitryle)*, które następnie można zmydlić na oksykwasy, zawierające o jeden atom węgla więcej, niż ich było w danym cukrze np.:



Przez przyłączenie CNH do aldoz i do ketoz powstaje zawsze C asymetryczny. *d.* z wielu reakcyj właściwych aldehydom i ketonom.

3^o Znane dotąd heksozy posiadają *normalny* łańcuch węglowy złożony z C₆, co wynika z tego, że się redukują na heksit, a ten dalej redukowany JH daje *normalny*, drugorzędny jodek heksylu: CH₃CH₂CH₂CH₂CH₂JCH₃, który można przeprowadzić w alkohol: CH₃CH₂CH₂CH₂CHOHCH₃, a ten przy utlenianiu daje keton: CH₃CH₂CH₂CH₂COCH₃, który znów przez dalsze utlenienie rozpada się na *normalny* kwas masłowy: CH₃CH₂CH₂CO₂H i kwas octowy.

4^o Heksozy posiadają *pięć* hydroksylów HO, gdyż dają co najwyżej tylko pięcioacetylowe połączenia:

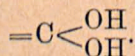
$C_6H_{12}O_6 = C_6H_7O(HO)_5 + 5CH_3COCl = C_6H_7O(OCOCH_3)_5 + 5HCl$.
Sposób acetylowania służy do wykrycia HO i zarazem do oznaczenia ilości HO.

Dla wzoru $C_6H_{12}O_6$ mamy: łańcuch otwarty, grupę karbonilową CO, 5 hydroksylów, pozostałe zaś 7H rozmieścić się dadzą tylko wtedy dokładnie, gdy przyjmiemy, że atomy C łączą się z sobą w łańcuchu tylko w sposób pojedynczy — wtedy dla aldoz i ketoz otrzymamy wzory:

$CH_2OH-CHOH-CHOH-CHOH-CHOH-COH$ aldoza

$CH_2OH-CHOH-CHOH-CHOH-CO-CH_2OH$ ketoza.

Może tu być spornym rozkład hydroksylów, a zatem i wodorów przy atomach węgla. Że dwa HO nie znajdują się przy jednym atomie C, wskazują przedewszystkiem przemiany chemiczne wielohydroksylowych alkoholów, następnie przejście heksozy w heksit, polegające na przyłączeniu H_2 , co jest możliwem tylko przy O, podwójnie związanym z atomem C. Gdyby były *dwa* HO przy jednym atomie C, to ciała takie łatwo by odczepiały H_2O i przechodziły w aldehydy lub ketony, których wiele własności same przez się posiadają. Heksity zaś posiadają wyłącznie naturę alkoholową, nie okazują żadnych reakcyj, charakterystycznych dla aldehydów lub ketonów. Zatem heksity nie posiadają dwóch hydroksylów przy jednym atomie C, tem samym i heksozy nie mają grupy



• Nie można też przyjmować *trzech* HO na końcowym atomie C, gdyż takie ciała musiałyby tracić H_2O i przejść w kwasy $-C(OH)_3 \rightarrow C \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{<} \\ \text{OH} \end{array} + H_2O$. Monozy zaś wcale nie posiadają charakteru kwasowego, a wodne roztwory ich nie przewodzą prądu elektrycznego.

§. 4. Składanie i rozbudowa ciał cukrowych. Heksozy powstają:

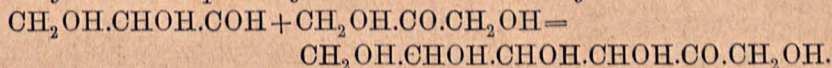
1^o przez kondensację aldolową formaldehydu. Formaldehyd pod wpływem $Ca(OH)_2$ daje syrop słodki, w którym znajduje się formoza składu $C_6H_{12}O_6$. Powstawanie formozy wyraża równanie:

$6HCOH = CH_2OH.CHOH.CHOH.CHOH.CHOH.COH$, formoza.

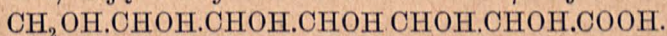
2^o przez kondensację aldolową aldehydu glicerynowego $\text{CH}_2\text{OH}.\text{CHOH}.\text{COH}$; w tym razie reakcyja zachodzi w myśl równania:



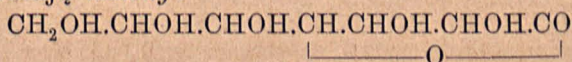
3^o przez kondensację aldehydu glicerynowego z dwu-
oksyacetonem powstaje t. zw. α -akroza t. j. ketoheksoza:



4^o aldozy $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ z CNH dają cyanhydryny, które, po zmydleniu, dają kwasy monokarbonowe o C_7 t. j.



W tych kwasach γ -HO łatwo reaguje z grupą $-\text{COOH}$, przy-
czem powstają *laktony*:



które przy redukcji amalgamatem sodowym w roztworach wodnych przechodzą w heptoaldozy z C_7 . Tak samo heptozę można przeprowadzić w oktozę, oktozę w nonozę itd.

Reakcyja laktonowa, w połączeniu z innymi, pozwala też na przejście od ketoz do aldoz, a mianowicie:

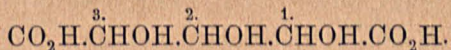
ketoza \longrightarrow heksit \longrightarrow kw. heksonowy \longrightarrow laktan \longrightarrow aldoza
co wraz z podanem już przejściem odwrotnem:

aldoza \longrightarrow ozazon \longrightarrow ozon \longrightarrow ketoza

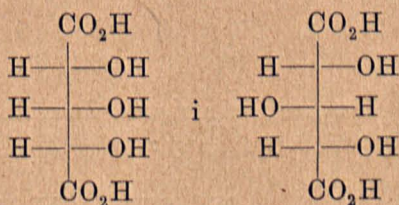
jest bardzo ważnem dla charakterystyki ciał cukrowych.

Przejście od ciał cukrowych z pewną zawartością atomów C_x do ciał cukrowych z zawartością większą o jeden atom $\text{C}_{(x+1)}$ można wykonać w następujący sposób: aldozy $\text{R}_x.\text{COH}$ dają z CNH cyanydryny $\text{R}_x.\text{CH} < \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{CN} \end{smallmatrix}$, które przy zmydleniu dają oksykwasy wzoru $\text{R}_x.\text{CHOH}.\text{CO}_2\text{H}$, zawierające już *jeden* atom C więcej; otrzymany oksykwas można zredukować na aldozę $\text{R}_x.\text{CHOH}.\text{COH}$; tę aldozę można znów zamienić na cyanhydrynę $\text{R}_x.\text{CHOH}.\text{CH} < \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{CN} \end{smallmatrix}$, która przy dalszem zmydleniu wyda oksykwas, z którego znów można otrzymać aldozę, zawierającą już *dwa* atomy C więcej, niż ich miała pierwotna aldoza itd. Przejścia te można przedstawić wzorami:

a C³— z grupami: H, OH, CH₃O i C₃H₅O₃. Ponieważ tu każda grupa jest inną, przeto podobne atomy węgla są *nierówno* asymetryczne. Inaczej rzecz się ma w kwasie trójoksyglutarowym:



Tu C¹ i C³ są *równo* asymetrycznemi, gdyż łączą się z temi samemi grupami: H, OH, CO₂H i C₃H₅O₄. Atom C² jest pozornie symetrycznym, gdyż łączy się z dwiema równemi grupami: CHOH.CO₂H; ponieważ grupy atomów C³ i C¹ nie nakrywają się, przeto i C² ze względów stereoizomerii jest asymetrycznym. Wzory projekcyjne okazują, że liczba stereoizomerów przy nierównej asymetrii atomów węgla jest większą, niż liczba stereoizomerów przy równej asymetrii: wzory projekcyjne aldopentoz nie są identyczne, gdyż przez obrót o 180° w płaszczyźnie nie kryją się, wzory kwasów trójoksyglutarowych są identyczne, gdyż ich projekcje przy obrocie o 180° kryją się całkowicie. Ponieważ kwasy trójoksyglutarowe powstają z aldopentoz, przeto z wzoru kwasu można sądzić o wzorze pentozy, a pozostanie jeszcze do rozstrzygnięcia pomiędzy dwoma konfiguracyjnemi wzorami pentozy, z której powstał kwas. Pod tym względem optyczne własności kwasu dają pewne wskazówki; np. z optycznie czynnej ksylozy powstaje nieczynny optycznie kwas trójoksyglutarowy, topiący się przy 152°; kwas ten jest optycznie nieczynnym tylko wskutek międzycząsteczkowej kompensacji, gdyż ksyloza jest ciałem prostem, czynnym optycznie, nie zaś mieszaniną racemiczną. Wzory projekcyjne ciał optycznie nieczynnych wskutek międzycząsteczkowej kompensacji muszą się nakrywać przy obrocie o 180°, gdyż w tym razie tylko jedna konfiguracja jest możliwą, a dwie postacie enantiomorficzne są niemożliwe. Z pomiędzy różnych możliwych wzorów kwasów trójoksyglutarowych, tylko dwa wzory, a mianowicie:



odpowiadają przytoczonym wymaganiom, zatem tylko jeden z tych dwóch wzorów musi odpowiadać kwasowi oksyglutarowemu, optycznie nieczynnemu i topiącemu się przy 152°.

Ponieważ heksozę można przeprowadzić w pentozę, a tę w kwas trójoksyglutarowy, przeto rozważaniem warunków stereoisomerii, aktywności itd. można sobie wyrobić pewien sąd o budowie heksoz; podobnie też heptoz itd.

W roślinach powstają cukry optycznie czynne, w pracowniach często zaś otrzymujemy mieszaniny racemiczne. Nie otrzymamy zaś mieszaniny racemicznej, jeżeli wyjdziemy z ciała o budowie już poprzednio asymetrycznej, np. z asymetrycznej mannozy przez syntezę cjanhydrynową otrzymujemy nie dwa izomery w równej ilości kwasy mannoheptonowe, lecz tylko *jeden* kwas o budowie asymetrycznej; zatem jedna cząsteczka optycznie czynna daje inną, również optycznie czynną. Przechodząc z optycznie czynnej pentozy przez heksozę, heptozę, oktozę do nonozy można oczekiwać, że ta ostatnia również będzie optycznie czynną.

§. 6. Ilość optycznych izomerów ciała z ilości atomów asymetrycznych węgla według *van't Hoffa, E. Fischera* oblicza się w następujący sposób: n = oznacza ilość atomów asymetrycznych węgla w ciele, N = ogólną ilość stereoizomerów, które się dzielą na N_i = nieczynne optycznie, nierozkładalne odmiany, N_a = odmiany czynne, z których każde dwie o przeciwnej, lecz równej skręcalności tworzą optyczne antipody. Odmiany czynne dają $= \frac{1}{2}N_a$ nieczynnych, rozkładalnych odmian racemicznych $= r$. Dzieląc wszystkie związki na trzy klasy, otrzymamy:

I. klasa: ogólny przypadek, n parzyste lub nieparzyste; chemiczna formuła budowy nieprzepełnialna. W tym razie mamy:

$$N=2^n, \quad N_a=2^n, \quad N_i=0$$

przy $n=1$	2	3	4	5	6	7
$N=N_a=2$	4	8	16	32	64	128

II. klasa: n parzyste, chemiczna formuła budowy przepełnialna. Wtedy mieć będziemy:

$$N=2^{n-1} + 2^{\frac{n}{2}-1}, \quad N_a=2^{n-1}, \quad N_i=2^{\frac{n}{2}-1}$$

przy $n=$	2	4	6	8	10
$N=$	3	10	36	136	528
$N_a=$	2	8	32	128	512
$N_i=$	1	2	4	8	16

III. klasa: związki, których średni atom węgla łączy się z dwiema równymi resztami łańcucha i z dwiema nierównymi grupami np. związek $\text{CO}_2\text{H}.\text{CHOH}.\text{CHOH}.\text{CHOH}.\text{CO}_2\text{H}$. Biorąc ten średni atom C jako asymetryczny, co w istocie nie jest (pseudoasymetria), wtedy n będzie nieparzystym i otrzymamy:

$$N=2^{n-1}, \quad N_a=2^{n-1} - 2^{\frac{n-1}{2}}, \quad N_i=2^{\frac{n-1}{2}}$$

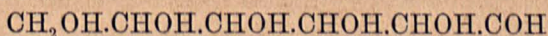
przy $n=$	3	5	7	9
$N=$	4	16	64	256
$N_a=$	2	12	56	240
$N_i=$	2	4	8	16

Oznaczając wogóle ilość atomów węgla przez m , dla ciał cukrowych otrzymujemy liczbę izomerów $N_x=2^{m-2}$. Mamy dla: trioz, tetroz, pentoz, heksoz, heptoz, oktoz itd. izomerów $N_x=2$ 4 8 16 32 64 itd.

Przez utlenienie grupy COH na CO_2H otrzymują się kwasy jednokarbonowe, których ilość N_x będzie taką samą, jak N_x w aldozach. Przez utlenienie obu końców łańcucha aldoz, lub przez redukcję aldoz na alkohole ilość izomerów zmniejsza się znacznie np. czterem tetrozom odpowiadają trzy kwasy, ośmiu pentozom odpowiadają tylko 4 pentity (alkohole) i 4 kwasy, 16 heksozom odpowiada 10 różnych manitów lub 10 kwasów cukrowych (dwukarbonowych).

Ilość izomerów w odpowiednich ketozach jest również mniejszą od ilości izomerów aldoz, gdyż atom C grupy CO, zajmujący drugie miejsce w łańcuchu, nie jest w ketozach asymetrycznym, gdy zaś drugi atom C w grupie CHOH w aldozach jest już asymetrycznym.

Wzór:



daje 16 stereoizomerów, z których do dziś dnia rozróżniono i zcharakteryzowano 13, a zaś 3 są jeszcze nieznanne.

§. 7. Skręcalność światła spolaryzowanego przez ciała cukrowe jest dla nich ważną i charakterystyczną. Wogóle wszystkie ciała cukrowe z asymetrycznymi atomami węgla są optycznie czynnymi, z wyjątkiem tych, które są mieszaniną dwóch osobników, posiadających przeciwne, optyczne własności. Optyczną skręcalność ciał cukrowych używamy do oznaczania ilości cukrów w ich roztworach. Przy doświadczeniach tych używa się zwykle jednorodnego żółtego światła sodowego i normalnej temperatury 20°C, a przez *właściwą skręcalność* pojmujemy odchylenie, wyrażone w stopniach koła, sprawione przez warstwę płynu 1 dm długą, płynu zawierającego 1 gr ciała czynnego w 1^{cc} roztworu. Właściwą skręcalność ciała oznaczamy zwykle znakiem $[\alpha]$, $[\alpha]_D$, lub $[\alpha]_D$. Jeżeli roztwór ciała czynnego okazuje ciężar właściwy $=d$, jeżeli zawiera p wagowych części ciała czynnego w 100 wagowych częściach roztworu i jeżeli dla długości warstwy płynu $=ldm$ znaleziono kąt skręcenia płaszczyzny światła spolaryzowanego $=a$, wtedy właściwa skręcalność ciała czynnego będzie:

$$[\alpha] = \frac{100 \cdot a}{l \cdot p \cdot d}$$

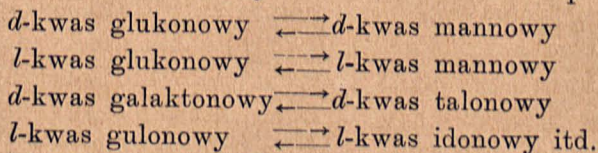
W wielu razach odchylenie płaszczyzny światła spolaryzowanego nie jest proporcjonalnem do stężenia roztworu — wtedy przy podawaniu właściwej skręcalności potrzeba podawać i stężenie roztworu, z którym doświadczenie prowadzono. Często się znów zdarza, że na właściwą skręcalność ciała cukrowego otrzymujemy różną wartość, zależnie od tego, czy badamy roztwór świeży, czy też roztwór przygotowany przed 24 godzinami lub roztwór krótki czas gotowany. Zjawisko powolnego zmniejszania się skręcalności nazywamy *birotacją* (multirotacją); zjawisko zwiększania się skręcalności, rzadziej napotykanę, nazywamy *rotacją połówkową*. Połówkowa rotacja po dłuższem staniu lub po zagotowaniu roztworu zwykle przechodzi w stałą. Birotację i rotację połówkową można znieść dodatkiem niewielkiej ilości amoniaku. Jeżeli ciało cukrowe, okazujące jedno z powyższych zjawisk, rozpuścimy nie w wodzie, lecz w $\frac{1}{10}$ % amoniaku — otrzymamy zaraz po rozpuszczeniu skręcalność ostateczną.

Birotację i rotację połówkową objaśnia się tem, że ciało skręcające daje z rozpuszczalnikiem związku, że przy użyciu

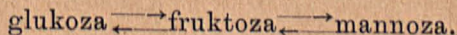
do rozpuszczania wody powstają hydraty. Stosunek początkowej do ostatecznej skręcalności zmienia się: dla dekstrozy = 2:1, dla cukru mlekowego = 1.6:1, dla galaktozy = 1.46:1, dla ksylozy = 4.67:1. Cukier mlekowy przy odwadnianiu daje odmianę, wykazującą zwiększenie skręcalności t. j. rotację połówkową; podobnie zachowuje się i maltoza. *Tanret* wykazał, że niektóre cukry dają trzy odmiany, z których mocniej skręcająca α po rozpuszczeniu przechodzi w β , a odmiana trzecia γ w roztworze znów przechodzi w β , przyczem dla $[\alpha]_D$ jest $\alpha > \beta > \gamma$ np. mamy:

	α	β	γ
<i>d</i> -glukoza	+105°	+52.5°	+22.5°
<i>d</i> -galaktoza	+135°	+81°	+52°
cuk. mlekowy	+88°	+55°	+36°.

Odmiany α i γ uważane są za chwiejne, odmiana zaś β za stałą. Dla ramnozy skręcalność trzech odmian wynosi dla $\alpha = -6^\circ$, dla $\beta = +9^\circ$, dla $\gamma = +23^\circ$. Często można zauważyć, że jedno ciało, optycznie czynne, przez ogrzewanie do 130–150° z dodatkiem chinoliny lub pirydyny przechodzi w drugie. Tak np. dla kwasów cukrowych znalazł *E. Fischer* przejścia:



Lobry de Bruyn w słabych roztworach alkalicznych wskazuje przejście:



Przy oznaczaniu właściwej skręcalności ciał potrzeba zatem zwracać uwagę na to zachowanie się ich, by otrzymać pewną wartość.

§. 8. Ciała racemiczne. Niektóre ciała optycznie czynne występują w kilku odmianach: 1° prawoskrętnej, 2° tak samo mocno, lecz lewoskrętnej i 3° nieczynnej optycznie, złożonej z równych ilości optycznych antipodów. Tę trzecią odmianę, optycznie nieczynną, można rozłożyć różnemi sposobami na dwie poprzednie odmiany czynne. Takie ciało nosi nazwę ciała racemicznego; a nazwa pochodzi od *acidum racemicum* = kwas gronowy, na którym *Pasteur* w r. 1848 poraz

pierwszy spostrzegł podobne zjawisko. Te trzy odmiany nie przeszkadzają istnieniu czwartej odmiany ciała, która będzie istotnie nieczynną — a nieracemiczną, t. j. nie dającą się rozdzielić na dwie odmiany optycznie czynne.

Przy syntetycznych sposobach otrzymania ciał optycznie czynnych przeważnie otrzymujemy odmiany racemiczne, które udało się w wielu razach rozdzielić na odmiany optycznie czynne. *P. Walden* wskazuje (*Ber.* 29. 133), że przy syntetycznych przejściach z podstawionych kwasów bursztynowych optycznie czynnych powstają odrazu optycznie czyste kwasy jabłkowe, bez tworzenia się odmian racemicznych. Podobnie też *l*-asparagina daje *l*-kwas bromobursztynowy; *l*-asparagina po przeprowadzeniu w kwas jabłkowy, daje znów *d*-kwas bromobursztynowy — w obu razach wprost bez tworzenia odmian racemicznych.

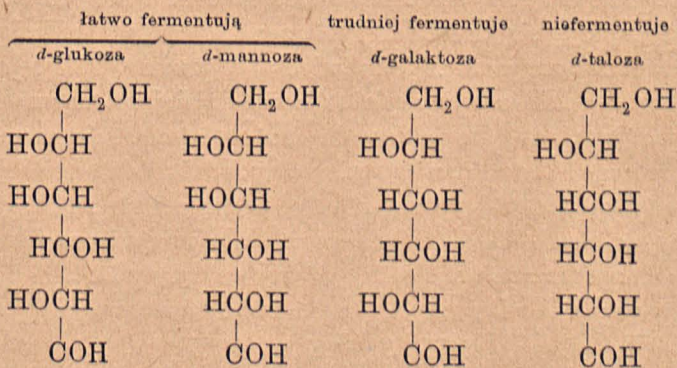
Racemiczne kwasy można rozdzielić na podstawie niejednakowej rozpuszczalności ich soli z czynnymi zasadami, jak: cynchonina, strychnina itd. przez cząstkową krystalizację. Racemiczne zasady rozdziela się na tej samej podstawie, przeprowadzając je w sole z kwasem optycznie czynnym n. p. z kwasem winowym. Niekiedy odmiany racemiczne przy krystalizacji można rozdzielić obniżeniem temperatury np. groniany sodowo-amonowe $C_8H_8O_{12}Na_2Am_2 \cdot 2H_2O$, powyżej 28° krystalizowane, są zawsze gronianami (racematami) nieczynnymi optycznie; groniany zaś krystalizowane poniżej 28° rozkładają się na dwa optycznie czynne winiany $C_4H_4O_6NaAm \cdot 4H_2O$. Zatem punkt 28° jest punktem *przejściowym*: powyżej 28° istnieją nieczynne groniany, poniżej 28° rozcepiają się one na dwa winiany czynne. Przy 28° w roztworach będzie mieszanina: gronianów i winianów

Bardzo ciekawem pod względem biologicznym jest zachowanie się niektórych niższych organizmów względem ciał racemicznych. Okazuje się, że takie organizmy asymilują t. j. niszczą jedną odmianę racemiczną, a nie naruszają drugiej, przez co ta ostatnia okazać się musi optycznie czynną. Asymilowanie jakiejś odmiany racemicznej nie jest prawidłowem: ten sam organizm z jednych ciał asymiluje odmianę prawoskrętną, z drugich — lewoskrętną. Za pomocą np. *penicilium glaucum* z odmian racemicznych otrzymuje się: *d*-leucynę,

d-kwas asparaginowy, *d*-kwas migdałowy, ale tenże sam grzybek z ciał racemicznych pozostawia *l*-kwas winowy, *l*-kwas glutaminowy, *l*-lakton kwasu mannonowego, *l*-metylobutylokarbinol itd.

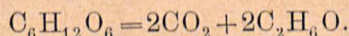
Prócz *penicilium glaucum*, do rozdzielania odmian racemicznych mogą służyć: *mucor mucedo*, *aspergillus glaucus*, *bacterium termo*, *saccharomyces elipsoideus*, *bacillus aethaceticus* i t. d. *E. Fischer* dokonał bardzo ciekawych spostrzeżeń o działaniu różnych gatunków drożdży na ciała cukrowe; pod działaniem *saccharomyces cerevisiae*, *saccharomyces elipsoideus*, *s. Pasteurianus*, *s. Marxianus* i t. d. na odmiany racemiczne ulega fermentacji t. j. zniszczeniu jeden z antypodów, a pozostaje nienaruszonym drugi — reszta okazuje optyczną czynność. I tak z heksoz $C_6H_{12}O_6$ niefermentuje: *l*-glukoza, *l*-mannoza, *l*-galaktoza, *l*(+)*l*-fruktoza; fermentuje: *d*-glukoza, *d*-mannoza, *d*-galaktoza, *d*(-)*d*-fruktoza.

Dalej okazało się, że z tych heksoz, które skręcają na prawo, jeszcze i konfiguracja cząsteczki okazuje wpływ na działalność drożdży:

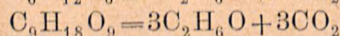
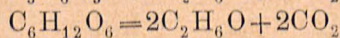
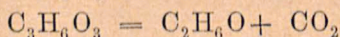


Ponieważ ciała racemiczne są mieszaniną równych ilości i równo skręcających odmian: prawej i lewej, przeto ciała takie poprzedza się znakiem: *r*, lub *dl*, *d+l*, a właściwie należałoby je poprzedzać znakiem *2dl* lub *2(d+l)*. Kwasy np. winowe $C_4H_6O_6$, o budowie: $CO_2H.CHOH.CHOH.CO_2H$ można przedstawić wzorami: *d*- $C_4H_6O_6$, *l*- $C_4H_6O_6$, *r*- $C_4H_6O_6$ i *i*- $C_4H_6O_6$, gdyż rzeczywiście są znane kwasy: prawoskrętny kwas winowy, lewoskrętny kwas winowy, kwas gronowy (racemiczny) i nieczynny rzeczywiście t. zw. kwas antiwinowy.

§. 9. Fermentacja ciał cukrowych. Ciała cukrowe pod wpływem pewnych niższych organizmów ulegają rozkładowi, który zwykle nazywamy fermentacją. Pod działaniem drożdży przy odpowiednich warunkach rozkładają się ciała cukrowe na alkohol i CO_2 , tj. ulegają fermentacji alkoholowej:

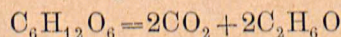


Badania wykazały, że takiemu rozkładowi ulegają tylko te monozy, które zawierają C_3 , $\text{C}_2 \times 3$ i $\text{C}_3 \times 3$, zatem triozy, heksozy i nonozy; tylko w tych razach zachodzi rozszczepienie cząsteczki na CO_2 i $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$:



Przy pentozach, heptozach, oktozach tak proste rozszczepienie cząstki jest niemożliwym. Dalej wykazano, że heksoz drożdże nie rozszczepiają wszystkich, lecz tylko heksozy występujące w naturze t. j. *d*-glukozę, *d*-mannozę, *d*-galaktozę i *d*-fruktozę; gdy tymczasem sztucznie otrzymane heksozy np. *l*-glukoza lub *l*-fruktoza albo wcale, albo bardzo słabo rozszczepiają się drożdżami piwnymi. Dla tych cukrów prawdopodobnie znajdzie się odpowiedni organizm, który je szybko i łatwo będzie rozszczepiał. Lecz dzisiejsze nasze drożdże, przyzwyczajone do pokarmów naturalnych, nie mogą łatwo przywyknąć do pokarmów sztucznych. Drożdże działają tylko na odpowiednią stereochemiczną konfigurację; mogą służyć do wydzielenia ciała czynnego z ciała racemicznego.

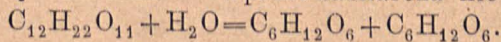
Przy fermentacji alkoholowej cukru tylko 94—95% jego ulega rozkładowi w myśl przytoczonego wzoru



reszta zaś cukru przechodzi w produkty uboczne: glicerynę 2·5—3·6%, kwas bursztynowy 0·4—0·7%; część cukru zużywa się na tworzenie organizmu drożdżowego, część zaś tworzy t. zw. *niedogon*.

Fermentacja polioz wprost jest niemożliwą, musi ją poprzedzić koniecznie przemiana polioz w monozy, musi zajść wpieryw inwersja lub hydroliza poliozy, co się osiąga przy pomocy fermentów, powstających w drożdżach lub też innymi sposobami. Sacharozę np. potrzeba wpieryw zinvertować czy

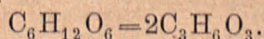
to inwertyną drożdży, czy też kwasami, aby mogła być następnie rozłożoną drożdżami — wprost sacharoza nie fermentuje:



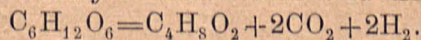
Otrzymane przez inwersję cukru $C_6H_{12}O_6$, każdy z osobna już rozkłada się drożdżami na alkohol i CO_2 .

Fermentacja według *Pasteur'a* wywoływana jest obecnością i rozwojem komórek drożdżowych: cukier według *Pasteur'a* należałoby uważać za pokarm drożdżowych organizmów, alkohol zaś i kwas węglowy za ich wydzieliny. W ostatnich latach *E. Buchner* (Ber. 31.568) wyciskał z rozartych drożdży płyn, który po przefiltrowaniu nie zawiera komórek drożdżowych, a który pomimo to wywołuje w cukrach fermentację alkoholową. Zatem dla fermentacji nie jest konieczną obecność komórek drożdżowych, lecz obecność fermentu rozpuszczalnego, który *Buchner* nazwał *zymazą*. Fermentacja jest tylko o tyle procesem fizyologicznym, o ile zymaza wytwarza się w komórkach drożdży żyjących.

Pod wpływem grzybków *rozdzielczych* ciała cukrowe ulegają innego rodzaju rozkładowi, innym fermentacyom. Fermenty mlekowe dają rozkład:



Ferment masłowy rozkłada cukier na trzy ciała:



Podobnie *bacillus aethaceticus* i *pneumococcus* tworzą z cukru gronowego główne produkty: C_2H_6O , $C_2H_4O_2$, CO_2 i H_2 .

Pentozy i pentozany.

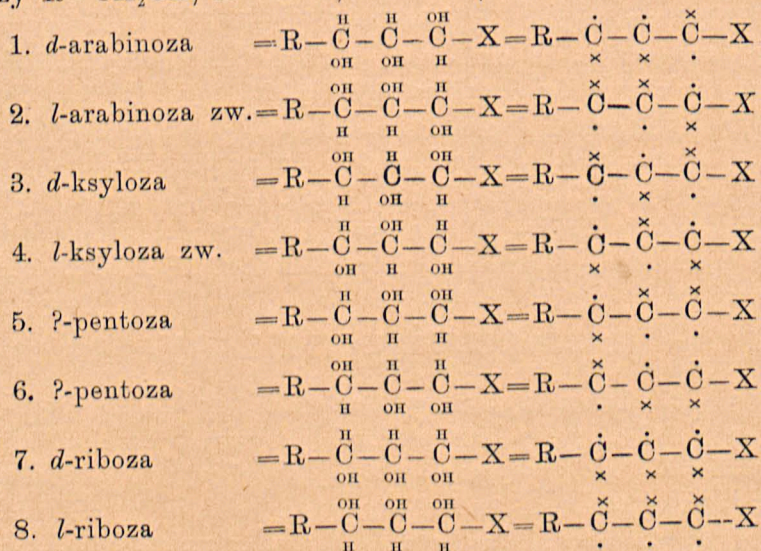
§. 10. Charakterystyka pentoz. Według podanej nomenklatury ciał cukrowych pentozami nazywamy węglowodany składu $C_5H_{10}O_5$; *pentozanami* zaś będą poliozy pentoz. Pentozy w postaci pentozanów występują obficie w roślinach, odgrywają też od niedawna rolę i w cukrownictwie. Arabinozę otrzymuje się z gumy arabskiej, z gumy wiśniowej gotowaniem z kwasami; ksylozę w ten sam sposób można otrzymać z otrąb, drzewa, słomy itd. Zatem pentozy wchodzą w skład wielu ciał roślinnych i są zatem pierwszorzędного znaczenia. Pentozany znajdują się w liściach, łodygach, owocach, w zdrzewiałych komórkach razem z ciałami lignino-

wemi. Są one też do pewnego stopnia spokrewnione z ciałami pektynowymi, przez co również nabierają większego znaczenia. Pentozany występują w burakach, a następnie i w różnych stadyach ich przeróbki. *K. Komers* i *A. Stift* w produktach cukrowniczych znajdują średnio następujące ilości pentozanów:

	na 100 cz. ciała suchego	na 100 cz. cukru
w świeżej krajance	7·20%	12·27%
w soku gęstym	0·59	0·65
w cukrzycey	1·09	1·25
w odciekach z I. produktów	0·70	0·95
w melasie	0·69	1·18

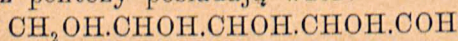
W błocie od I. saturacyi znaleziono 0·45%, od II. saturacyi 0·26% pentozanów. Główna zaś ilość pentozanów występuje w krajance wylugowanej. Sama nawet sacharoza przy utlenieniu daje pentozy.

Pentozy, jako aldozy, mogą wydać następujące izomery przy $R=CH_2OH$, $X=COH$; lub $H=.$, $OH=\times$



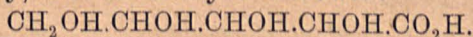
Niektóre z tych pentoz otrzymują się z ciał roślinnych, dwie zaś otrzymano wprost syntetycznie, mianowicie: *d*-arabinozę z *d*-glukozy, liksozę z *d*-galaktozy przez rozbudowę odpowiednich $C_6H_{12}O_6$.

Ponieważ pentozy posiadają wzór:

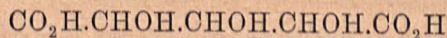


i są aldozami, przeto przy redukcji przechodzą w alkohole $C_5H_{12}O_5$ zwane *pentitami* jak: arabit, ksylit, ribit (adonit),
 $CH_2OH.CHOH.CHOH.CHOH.CH_2OH$

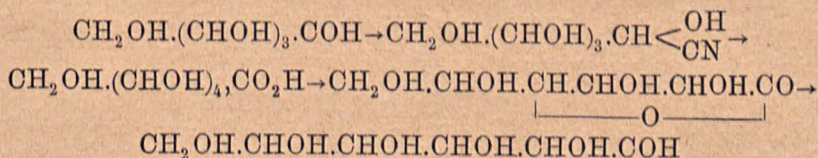
Przez utlenienie samej tylko grupy aldehydowej COH otrzymujemy kwasy pentonowe $C_5H_{10}O_6$, jak: kw. arabonowy, kw. ksylonowy, kw. ribonowy o budowie:



Przez utlenienie obu końców łańcucha pentozowego t. j. grup CH_2OH i COH otrzymujemy kwasy trójoksyglutarowe $C_5H_8O_7$, o budowie:



Ponieważ dziś znane pentozy są wszystkie aldozami, przeto wykazują znane reakcje aldehydów: np. reakcją cyanhydrynową mogą być przeprowadzone przez kwas, lakton w heksozy:

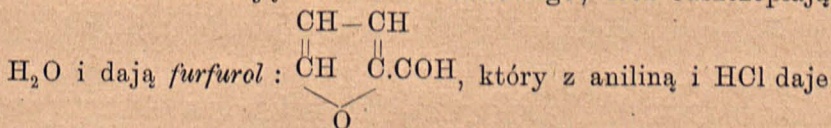


Przejsie to wskazuje zarazem, że i w pentozach każdy atom C jest tylko z jednym OH połączony. Związkami tetracytowemi dowodzi się, że pentozy mają 4HO.

Pentozy, jako aldozy, tworzą oksymy, ozazony, ozony za pomocą których można charakteryzować je i odróżniać. Pentozy skręcają płaszczyznę światła spolaryzowanego np. *d*-arabinoza $[\alpha]_D = -104.5^\circ$, *l*-arabinoza $[\alpha]_D = +105^\circ$, *d*-ksyloza $[\alpha]_D = +19^\circ$. Arabinoza daje i nieczynną odmianę racemiczną, składającą się z równych części *d*-arabinozy i *l*-arabinozy.

Pentozy, pomimo, że się odznaczają optyczną czynnością, że mają budowę analogiczną z budową heksoz, nie ulegają pod działaniem *drożdży* fermentacji, co nie przeszkadza, żeby niektóre z nich ulegały działaniu np. *bacillus aethaceticus*.

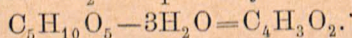
Pentozy od heksoz różnią się i tem, że przy ogrzewaniu z kwasami nie dają kwasu lewulinowego, lecz odszczepiają



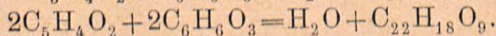
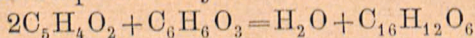
mocne, *czzerwone* zabarwienie. Tak samo i pentozany dają przytem furfurol. Furfurol rozpuszczony i zadany mieszaniną równych objętości octu lodowatego i ksyliidyny daje wyraźne, *czzerwone* zabarwienie. Reakcyami temi wykryto pentozany w otrębach, słodzinach, krajankach, łuskach bawełnianych, w drzewie, jucie, sianie, słomie itd. Reakcyą z aniliną również służyć może do *ilościowego* oznaczania pentozanów i pentoz.

Pentozy i pentozany przy ogrzewaniu z floroglucyną $C_6H_3(OH)_3 = 1:3:5$ i kwasem solnym dają *wiśniowe* zabarwienie, również dla pentoz charakterystyczne.

Furfurol, albo furol $C_5H_4O_2$ powstaje z pentoz $C_5H_{10}O_5$ przez odjęcie z nich $3H_2O$ zapomocą HCl lub SO_4H_2 :



przedstawia płyn bezbarwny oleisty, wrzący przy 162° , lotny z parami wodnemi. Jako aldehyd, zawierający CO , daje on z fenylhydrazyną prawie nierozpuszczalny w wodzie związek $C_4H_5O.CH:N.NH.C_6H_5$, zapomocą którego można oznaczać ilość furfurolu. Daje on oksym $C_4H_5O.CH:N.OH$, topiący przy 89° i wrzący przy $201-208^{\circ}$. Ważne jest połączenie furfurolu z floroglucyną; powstaje wtedy ciemny związek również prawie nierozpuszczalny w wodzie:



Przebieg kondensacyi nie jest tu łatwym do zbadania; pomimo to jednak produkt ten może być użytym dobrze do ilościowego oznaczania furfurolu, a dalej pentoz i pentozanów.

B. Tollens przypuszcza, że pentozy powstają w roślinach z heksoz przez utlenienie i odszczepienie CO_2 , a to dla tego, że przedewszystkiem występują w częściach zdrzewiałych, w produktach zmienionych, jak np. gумы. Za przypuszczeniem powyższem ma przemawiać znany dobrze fakt, że heksozy łatwo się utleniają w pentozy i spostrzeżenie *Chalmota*, że zawartość pentoz w kielkujących w ciemności nasionach trawiastych roślin się powiększa; oraz okoliczność, że heksozy występują często razem z pentozami.

Ketopentozy zdaje się powstają przy reakcyach syntetycznych, lecz dotychczas ich nie wydzielono i nie badano.

§. 11. Główniejsze pentozy dziś znane są: *l*-arabinoza, *d*-arabinoza, *i*-arabinoza, riboza, liksoza; dalej pentozy homo-

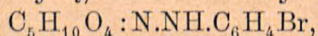
logiczne t. j. metylopentozy $C_5H_9(CH_3)O_5$: ramnoza, izoramnoza, fukoza i chinowoza.

1. l-Arabinoza lub arabinoza zwyczajna, albo cukier pektynowy, jest ciałem *prawoskrętnem*, ze względu jednak, że odpowiada ona *l*-glukozie, *l*-mannozie, oznaczaną bywa znakiem *l*. Otrzymał ją w r. 1869 *C. Scheibler*, gotując gumę wiśniową z 2% kwasem HCl; krystalizuje w piękne słupki, topi się przy 160°, jest słodką, lecz mniej słodką od sacharozy. Roztwory 10% dają $[\alpha]_D = +105^\circ$; *l*-arabinoza okazuje zjawisko multirotacji: świeżo przygotowany roztwór skręca na $+157^\circ$ do $+190^\circ$; dodatek NH_4OH znosi odrazu multirotację; daje ona ozazon, topiący się przy 157–158°; świeży alkoholowy roztwór ozazonu jest *prawoskrętnym*, po jednodniowym staniu okazuje się optycznie nieczynnym. Przy redukcji daje arabit $C_5H_{12}O_5$, topiący się przy 102° i okazujący w 9% roztworze boraksowym $[\alpha]_D = -5.3^\circ$, który po 36 godzinach jeszcze się nie zmienia. Arabinoza, utleniana wodą bromową, daje kwas arabonowy $C_5H_{10}O_6$ w postaci syropu, który nad SO_4H_2 zastyga, przyczem już powstaje lakton tego kwasu. Lakton z acetonu krystalizuje w igły, rozmiękcza się przy 86°, a topi między 95–98°; lakton ten w 10% roztworze wodnym daje $[\alpha]_D = -73.90$. Wodny roztwór kwasu arabonowego, ogrzewany z pirydyną do 130°, przechodzi częściowo w stereoisomeryczny kwas ribonowy, a ten ostatni znów ogrzany z pirydyną przechodzi częściowo w kwas arabonowy. Dwa te kwasy można rozdzielić zapomocą soli wapniowych, arabonian wapniowy bowiem w wodzie trudno się rozpuszcza i łatwo krystalizuje, gdy zaś ribonian wapniowy jest łatwo rozpuszczalny i przy zgęszczaniu roztworu daje masę gumowatą. Lakton kwasu ribonowego tworzy słupki bezbarwne, topiące się przy 72 do 76° i skręca płaszczyznę polaryzacji światła znacznie słabiej. Wodne 10% roztwory dają $[\alpha]_D = -18^\circ$. *l*-Arabinoza, utleniana kwasem NO_3H , daje optycznie czynny kwas trójoksyglutarowy, topiący się przy 127° i okazujący w 10% roztworze wodnym $[\alpha]_D^{20} = -22.7^\circ$. Przy reakcji cyanhydrynowej przechodzi *l*-arabinoza w mieszaninę kwasów: *l*-glukonowego i *l*-mannowego. Z tych reakcyj wyprowadza się budowę *l*-arabinozy:



gdyż kwasy te wyprowadzają się od normalnego kwasu kapronowego.

l-Arabinoza daje bardzo charakterystyczny związek z *p*-bromofenylhydrazyną, mianowicie hydrazon:



w postaci bezbarwnych igiełek, spiekających się przy 150°, topiących się przy 162°—165°, rozpuszczalny w 40 cz. wody gorącej i w 50° alkoholu. Reakcyą tą odróżnia *l*-arabinozę od ksylozy i glukozy, które nie dają takiego hydrazonu w słabo kwaśnym octowym roztworze i przy zwykłej temperaturze. *l*-Arabinoza z ciepłym roztworem alkoholowym hydroksylaminu daje krystaliczny oksym $C_5H_{10}O_4 : N.OH$, topiący się przy 132—133°, łatwo rozpuszczalny w gorącym 96° alkoholu, trudno-rozpuszczalny w zimnym alkoholu. Oksym ten przy acetylowaniu daje nitryl kwasu tetraacetyloarabonowego, $C_4H_5(COCH_3)_4CN$, z którego można otrzymać tetrozę. *l*-Arabinoza daje cały szereg innych, mniej ważnych, połączeń; z hydrazyną nie daje krystalicznego połączenia; z floroglucyną przy ogrzewaniu z HCl traci 2H₂O i daje *l*-arabinozofloroglucid, C₁₁H₁₂O₆, bezkształtny, żółtoczerwony, który przy ogrzewaniu z HCl staje się *purpurowym*, a w końcu czernieje.

l-Arabinoza, destylowana z SO₄H₂ lub HCl, tworzy dość znaczne ilości furfurułu od 48—53%, furfurol ten z fenylhydrazyną daje osad, z którego można obliczyć ilość arabinozy według wzoru:

$$\text{arabinoza} = [\text{arabinozohydrazon} \times 1,229] + 0,0177$$

lub jeszcze pewniej z wzorów:

$$\text{furfurol} = [\text{arabinozohydrazon} \times 0,516] + 0,0104$$

$$\text{arabinoza} = \text{arabinozohydrazon} \times 1,2126$$

$$\text{arabinoza} = \text{furfurol} \times 2,30$$

l-Arabinoza redukuje płyn *Fehlinga* i to w większym stopniu, niż dekstroza. Według *C. Scheiblera* 1 mol. C₅H₁₀O₅ redukuje 4,65 atomów Cu, albo 1 cz. wagowa arabinozy daje 1,92 do 2,02 cz. wag. Cu. Według *Bauera* 0,4304 gr. arabinozy = 100^{cc} płynu *Fehlinga* i 0,4375 gr. arabinozy = 100^{cc} płynu *Sachse*'go; *Ost* znów znajduje, że 0,050 gr arabinozy z jego płynu węglanowego strąca 0,152 gr Cu t. j. 1 cz. arabinozy = prawie 3 cz. Cu. *Ost* dla *l*-arabinozy przy 10-minutowem gotowaniu znajduje, że 50 mgr arabinozy daje 152 mgr Cu; przy miarowym spo-

sobie podaje on, że 50^{cc} jego płynu, odpowiadającego 298,7 mgr Cu odbarwia się przez 109,5 mgr arabinozy. Dla sposobu wagowego oznaczania, przy 10-min. gotowaniu, daje on następującą tablicę:

mgr. Cu	mgr. arabinozy	mgr. Cu	mgr. arabinozy	mgr. Cu	mgr. arabinozy
50	17,0	140	46,0	230	77,3
60	20,3	150	49,3	240	81,3
70	23,5	160	52,6	250	85,5
80	26,7	170	55,9	260	87,6
90	29,9	180	59,2	270	94,6
100	33,1	190	62,7	280	99,6
110	36,3	200	66,2	290	105,1
120	39,5	210	69,8	298,7	109,5
130	42,8	220	73,5		

l-Arabinozę można otrzymać z gumy arabskiej, z sło-dzin jęczmiennych, z gumy brzoskwiń, z gumy wiśniowej, z otręb pszennych, żytnich, z gumowatych wykwitów buraka cukrowego itd. i to zawsze przez hydrolizę z 2–5% kwasem SO₄H₂.

2. d-Arabinaza jest optycznym antipodem poprzedniej *l*-arabinozy, zatem jest ciałem *lewoskrętnem*; 10% roztwór tego ciała daje $[\alpha]_D^{20} = -104,1^\circ$. Przedstawia ona długie, bezbarwne połyskliwe słupki rombiczne, topiące się przy 160°. Została ona otrzymana syntetycznie przez rozbudowę cukru gronowego t. j. *d*-glukozy sposobem A. Wohl'a, który wyszedł z *d*-glukozoksymu, przeprowadzając go w pentaacetylonitryl, odejmując od niego CNH p. §. 4. str. 10. Można ją także otrzymać z *d*-glukonianu Ca działaniem Br+CO₃Pb. *d*-Arabinaza z fenyldiazyną daje ozazon C₅H₈O₃(N.NH.C₆H₅)₂, topiący się przy 159 do 160°; z Br.C₆H₄.NH.NH₂ daje hydrazon C₅H₁₀O₄:N.NH.C₆H₄Br, trudno rozpuszczalny w zimnej, łatwo w gorącej wodzie; pod działaniem mocnych kwasów daje *fur-furo*l. Przy utlenianiu daje kwas *d*-oksyglutarowy, topiący się przy 125° i okazujący $[\alpha]_D^{18} = +20,8^\circ$.

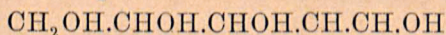
3. i-Arabinaza. Jeżeli rozpuścimy równe ilości *l*-arabinozy i *d*-arabinozy w wodzie, wtedy 10% roztwór po 15 minutach

w rurce 1 dm długiej skręca na $+4^{\circ}$, po 1 godzinie na $+0,2^{\circ}$, a po 2 godz. staje się optycznie nieczynnym. Z fenylhydrazyną daje ona *i*-arabinozazon, topiący się przy 163° . Przy utlenieniu adonitu wodą bromową otrzymuje się cukier, którego ozazon jest identyczny z *i*-arabinozazonem; przy 1-godzinnem ogrzewaniu na kąpieli wodnej roztworu obu składników i przy oziębianiu wydziela się olej, zastygający wkrótce i krystalizujący z ciepłej wody w delikatne żółte igielki wzoru $C_5H_8O_3(N.NH.C_6H_5)_2$, topiące się przy $166-167^{\circ}$ z rozkładem.

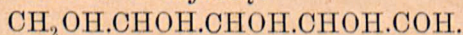
4. 1-Ksyloza t. zw. cukier drzewny $C_5H_{10}O_6$, otrzymany w r. 1886 przez *F. Koch'a* przez ogrzewanie gumy drzewnej z kwasami słabymi, przedstawia białe igielki lub grudki, złożone ze słupków — topiące się, zależnie od warunków ogrzewania, pomiędzy $140-160^{\circ}$, najczęściej przy $144-145^{\circ}$. Jest słodka, prawoskrętna, wodne roztwory do 34% dają:

$$[\alpha]_D^{20} = +18,095 + 0,06986p;$$

roztwory 34–61% okazują $[\alpha]_D^{20} = +23,089 - 0,1827p + 0,00312p^2$. Okazuje w wysokim stopniu multirotację: 10% roztwór wodny po 5 minutach daje $[\alpha]_D^{20} = +85,86^{\circ}$, po 10 minutach $[\alpha]_D^{20} = +70,14^{\circ}$, a dopiero po 16 godzinach $[\alpha]_D^{20} = +18,59^{\circ}$. Graficznie można znaleźć po 2 minutach $[\alpha]_D^{20} = +91^{\circ}$, a dla roztworu jednochwilowego $[\alpha]_D^{20} = +100^{\circ}$. Multirotację ksylozy objaśnia się przechodzeniem jej w inną modyfikację, zaraz po rozpuszczeniu może powstawać ciało:



przechozące z czasem w ksylozę:



Roztwór ksylozy, zawierający zaledwie 0,1% NH_4OH , odrazu daje końcową wartość $[\alpha]_D^{20} = +18,59^{\circ}$; większe ilości NH_4OH zmniejszają skręcalność. Ksyloza ta, rozpuszczona w mocnym NH_4OH , okazuje po 10 minutach $[\alpha]_D = +14,82^{\circ}$, po jednym dniu stania $[\alpha]_D = +10,98^{\circ}$, po 2 dniach $[\alpha]_D = +5,67^{\circ}$, a po 3 dniach $[\alpha]_D = -5,85^{\circ}$ t. j. staje się *lewoskrętną*. Musi tu jednak zachodzić głębszy rozkład, gdyż roztwór z czasem żółknie. Ksyloza ta przy redukcji daje ksylit $C_5H_{12}O_5$, optycznie nieczynny i dający z jodowodorem $CH_3.CHJ.CH_2.CH_2.CH_3$; utleniana

bromem, daje ksyloza kwas ksyłonowy $C_5H_{10}O_6$, otrzymany w postaci syropu. Wolny ten kwas jest *lewoskrętnym*, lecz szybko przechodzi w *prawoskrętny*, wykazujący $[\alpha]_D = +17,48$. Utleniana NO_3H , daje kwas trójoksyglutarowy, topiący się przy 152° i optycznie *nieczynnny*; kwas ten nie okazuje skłonności do tworzenia laktonu, nie redukuje płynu *Fehling'a*, ale redukuje amoniakalny roztwór soli srebrowych. Ksyloza daje ozazon, topiący się przy 160° i okazujący $[\alpha]_D = -43,4^\circ$. Bromofenylhydrazon ksylozy $C_{11}H_{15}N_2BrO_4$ topi się przy 128° , a 1% wodny roztwór jego wskazuje $[\alpha]_D = -20,49^\circ$. Ksyloza z CNH daje dwa stereoisomeryczne cyanhydryny, które odpowiadają kwasom: *l*-gulonowemu i *l*-idonowemu.

Sama ksyloza redukuje płyn *Fehling'a* i może być nim ilościowo oznaczana: 25^{cc} roztworu ksylozy o 1%, 0,75%, 0,50% i 0,25% gotowanych, z 70^{cc} płynu *Fehling'a*, daje: 1,864, 1,841, 1,900, 1,959 mgr Cu.

Ksyloza destylowana z HCl daje *furfurol* w ilości 50,1% do 56,25%; zamieniając *furfurol* na hydrazon, możemy z ilości jego obliczyć ilość ksylozy, na podstawie wzorów:

$$\text{ksyloza} = \text{hydrazon} \times 0,9865$$

$$\text{ksyloza} = \text{furfurol} \times 1,87.$$

Ksylozę od arabinozy odróżnić można za pomocą $C_6H_4Br.NH.NH_2$, gdyż arabinoza daje nierozpuszczalny bromohydrazon; dalej można je odróżnić w postaci ozazonów: ozazon arabinozy jest optycznie *nieczynnny*, ozazon ksylozy skręca w 4% roztworze na lewo = $-1,3^\circ$. Ksyloza z $Br + CO^3Cd$ daje trudno rozpuszczalną w słabym alkoholu sól: $(C_5H_9O_6)_2Cd + CdBr_2 + 2H_2O$, kiedy arabinoza takiej soli nie daje.

Pentozan ksylozy t. zw. *ksylan* jest bardzo rozpowszechniony w świecie roślinnym. Inne izomeryczne ksylozy są wcale nieznanne z wyjątkiem *i*-ksylozazonu $C_{17}H_{20}N_4O_3$, przedstawiającego żółte igielki, topiące się przy $210-215^\circ$, prawie nierozpuszczalne w H_2O , C_2H_6O , $C_4H_{10}O$; optycznie *nieczynne* w roztworze $C_2H_4O_2$.

5. Riboza otrzymana syntetycznie przez *E. Fischer'a* przez redukcję laktonu kwasu ribonowego, który znów się otrzymuje z kwasu arabonowego przez ogrzewanie go z pirydyną lub chinoliną do 130° . Resztę zostającego kwasu arabonowego oddziela się przeprowadzeniem obu kwasów w sole kadmowe,

z których arabonian Cd jest trudno rozpuszczalny w zimnej wodzie; rozpuszczalny ribonian kadmowy rozkłada się, wydziela kwas, który się przeprowadza w lakton, a ten pod działaniem amalgamatu sodowego daje ribozę w postaci syropu niekrystalizującego.

W reakcyi powyższej spotykamy nowy przykład przejścia jednego cukru w drugi:

arabinoza → kw. arabonowy → kw. ribonowy → riboza.

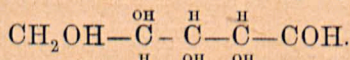
Riboza daje łatwo kwas ribonowy i lakton krystaliczny, topiący się przy 72–76°, okazujący $[\alpha]_D = -18$. Lakton utleniany NO_3H daje optycznie nieczynny kwas trójkсыglutarowy, który również nie dał się wydzielić, gdyż znówu łatwo przechodzi całkowicie w lakton kwasu trójkсыglutarowego, $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_6$. Lakton kwasu ribonowego przy redukcji daje najpierw ribozę, a dalej alkohol adonit (ribit) $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_5$, krystalizujący w białe igielki, topiące się przy 102°, wrzący z rozkładem przy 140°, optycznie nieczynny.

Hydrazon ribozy topi się przy 154–155°, bromfenylhydrazon ribozy topi się przy 164–165°, ozazon ribozy jest identyczny z ozazonem *l*-arabinozy.

6. Lyksoza została otrzymana przez *E. Fischera*: zamienił on ksylozę bromem w kwas ksyłonowy, ten ogrzewaniem z pirydyną przeprowadził w stereoizomeryczny kwas lyksonowy, który się charakteryzuje pięknie krystalizującym laktonem, topiącym się przy 114–115° i okazującym $[\alpha]_D^{20} = +82.4^\circ$. Kwas lyksonowy, ogrzewany do 135°, przechodzi odwrotnie w kwas ksyłonowy. Zatem i tu mamy dalszy przykład przeprowadzenia jednego cukru w drugi:

ksyloza → kw. ksyłonowy → kw. lyksonowy → lyksoza.

Bliżej lyksoza nie została zbadana; przypisują jej budowę:



To są główniejsze dziś znane pentozy. Otrzymane z nich pentity będą miały budowę:

1. *l*-arabit: $\text{CH}_2\text{OH}-\underset{\text{OH}}{\overset{\text{H}}{\text{C}}}-\underset{\text{H}}{\overset{\text{OH}}{\text{C}}}-\underset{\text{H}}{\overset{\text{OH}}{\text{C}}}-\text{CH}_2\text{OH}$; opt. czyn. z *l*-arabin.
2. ksyliit: $\text{CH}_2\text{OH}-\underset{\text{OH}}{\overset{\text{H}}{\text{C}}}-\underset{\text{H}}{\overset{\text{OH}}{\text{C}}}-\underset{\text{OH}}{\overset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{CH}_2\text{OH}$; nieczynny, niekryst.

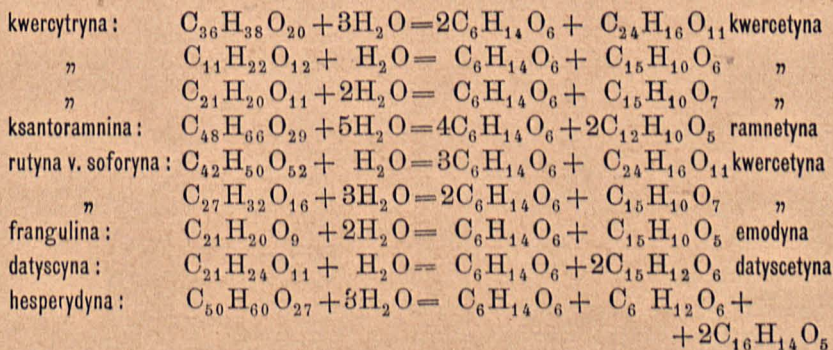
3. adonit: $\text{CH}_2\text{OH}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}-\text{CH}_2\text{OH}$; nieczynny z ribozy,
4. ?*d*-arabit: $\text{CH}_2\text{OH}-\overset{\text{OH}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}-\text{CH}_2\text{OH}$; opt. czynny.

Podobnie otrzymane z pentoz kwasy trójksoyglutarowe będą mieć budowę:

1. $\text{CO}_2\text{H}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}-\overset{\text{OH}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\overset{\text{OH}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{CO}_2\text{H}$; opt. czynny z *l*-arabinozy,
2. $\text{CO}_2\text{H}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}-\overset{\text{OH}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}-\text{CO}_2\text{H}$; opt. nieczynny z ksylozy,
3. $\text{CO}_2\text{H}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}-\text{CO}_2\text{H}$; opt. niecz. z ribozy, z kw. ribonow.
4. $\text{CO}_2\text{H}-\overset{\text{OH}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}-\text{CO}_2\text{H}$; opt. czynny z *d*-arabinozy.

§. 12. Homologiczne pentozy czyli metylopentozy wzoru $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5 = \text{C}_5\text{H}_9 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{O}_5$, są zatem pentozami, w których 1 atom H podstawiony jest przez grupę CH_3 . Do nich należą: ramnoza, izoramnoza, fukoza i chinowoza. Z tych zaś ramnoza jest najbardziej zbadaną.

1. Ramnoza jest bardzo rozpowszechnioną w świecie roślinnym, gdzie występuje w postaci glukozydów, z których przez hydrolizę może być wydzieloną w postaci związku $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$, który z tego powodu dawniej uważano za izodulcyt. Glukozydy te się tak rozkładają np.:



W tym razie, prócz ramnozy, powstaje glukoza $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ i hesperetyna $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_5$. Również oprócz kwercytryny poprzednich wzorów, przyjmuje *Rudolph* istnienie kwercytryny wzoru $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_{16}$, która się hydrolizuje według równania:

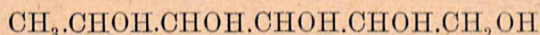
$C_{27}H_{30}O_{16} + 3H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{14}O_6 + C_{15}H_{10}O_7$
 t. j. rozkłada się na: glukozę, ramnozę i kwercetynę.

Ramnoza krystalizuje z wody w piękne, długie, polyskiwne kryształy, stałe na powietrzu, słodkie; przy 70° traci H_2O i w stanie odwodnionym topi się przy 93° .

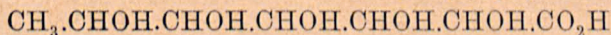
Ramnoza w wodnych roztworach okazuje *multitrotację*: świeżo przygotowany 10% roztwór wodny okazuje $[\alpha]_D^{20} = -5,6^\circ$, po 8 minutach $[\alpha]_D^{20} = 0$, a po 1 godzinie $[\alpha]_D = +8,4^\circ$. Skręcalność zmniejsza się z podniesieniem temperatury. Dla $t = 6^\circ - 20^\circ$ służy wzór:

$$[\alpha]_D = 9,18 - 0,035 t$$

Amoniak w małych ilościach znosi multitrotację wodnych roztworów ramnozy. Alkoholowe roztwory ramnozy dają: $[\alpha]_D = -10,65$ do $+8,96^\circ$ zależnie od stężenia alkoholu. Przy redukcji ramnoza daje ramnit $C_6H_{14}O_5$:



topiący się przy 121° i okazujący $[\alpha]_D^{20} = +10,7^\circ$. Przy utlenieniu daje kwas ramnonowy $C_6H_{12}O_6$, przechodzący w roztworze przy 100° w odpowiedni lakton, topiący się między $140 - 150^\circ$, okazujący ostatecznie $[\alpha]_D = -38,7^\circ$. Ramnoza utleniana NO_3H daje optycznie czynny kwas trójoksyglutarowy, identyczny z kwasem otrzymanym z *l*-arabinozy; przytem powstają: CO_2 , HCO_2H , $C_2O_4H_2$, co nie pozwala uważać ramnozy za metyloksylozę. Za pomocą reakcji cyanhydrynowej daje ramnoza kwas α -ramnoheksonowy $C_7H_{14}O_7$



nie stały. Lakton tego kwasu $C_7H_{12}O_6$, krystalizuje w igielki, topiące się przy $168 - 169^\circ$ i okazujący w wodnym roztworze $[\alpha]_D = +83,8^\circ$; lakton ten z JH daje normalny kwas heptylowy, co wskazuje, że i sam kwas i ramnoza ma łańcuch normalny. Lakton ten, redukowany amalgamatem sodowym daje α -ramnoheksozę: $CH_3(CHOH)_4.CO_2H$, a utleniany za pomocą NO_3H daje kwas śluzowy $CO_2H.(CHOH)_4.CO_2H$ przyczem spala się CH_3 na CO_2 i H_2O . Przez ogrzewanie laktonu lub kwasu α -ramnoheksonowego z pirydyną do 155° powstaje kwas i lakton β -ramnoheksonowy, z nich β -ramnoheksosa o odrębnych własnościach. Z β -laktonu otrzymuje się też kwas *l*-talośluzowy. β -Związki przechodzą też w α -związki.

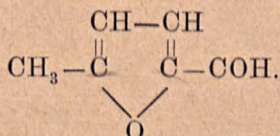
Ramnoza nie ulega fermentacji alkoholowej. Oksym ramnozy $C_6H_{12}O_4 : N.OH$ topi się przy 128° i okazuje $[\alpha]_D^{20} = +7^{\circ}$ do $+13,70^{\circ}$. Hydrazon ramnozy $C_6H_{12}O_4 : N.NH.C_6H_5$ krystalizuje w blaszki, topiące się przy 159° i okazuje $[\alpha]_D^{20} = +54,2^{\circ}$, bromofenylhydrazon $C_6H_{12}O_4 : N.NH.C_6H_4Br$ topi się przy 168° ; ozazon ramnozy $C_6H_{10}O_3(N.NH.C_6H_5)_2$ topi się przy 180° . Ramnoza redukuje płyn *Fehling'a*, przyczem wystarcza 3-minutowe gotowanie. Według *Raymana*:

43,55 65,40 87,10 130,00 mgr

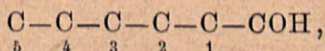
bezwodnej ramnozy odpowiada

77,7 117,4 160,0 238,8 mgr Cu.

To jest 10^{cc} płynu *Fehling'a* mniej więcej odpowiada 0,0522 do 0,053 gr ramnozy. Ramnoza z $SO_4H_2 + \alpha$ -naftolem daje fioletowo-niebieskie zabarwienie, z $SO_4H_2 +$ tymolem — karmazynowo-czerwone. Ramnoza gotowaniem z HCl daje HCO_2H , wiele ciał humusowych, lecz nie wytwarza kwasu lewulinowego. Przy destylacji z SO_4H_2 daje ramnoza δ -metylfurfurol

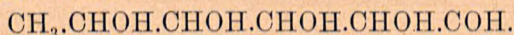


Ponieważ ramnoza daje metylofurfurol, pod działaniem NO_3H daje kwas trójoksyglutarowy, a przy utlenieniu $Ag(OH)$ tworzy $CH_3.CO_2H$ i to z 1 cząsteczki ramnozy powstaje 1 cząsteczka $CH_3.CO_2H$ — przeto wnioskować należy, że zawiera ona CH_3 i to na samym końcu łańcucha ramnozowego. Ponieważ ramnoza daje 4-acetyloramnozę, ponieważ daje kwas ramnoheksonowy, a ten normalny kwas enantowy, przeto jest aldozą o normalnym łańcuchu i posiada 4HO; a ponieważ z grupą COH łączy się 5 atomów C, więc jeden z nich nie będzie posiadał OH. W łańcuchu

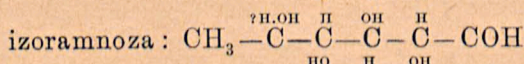
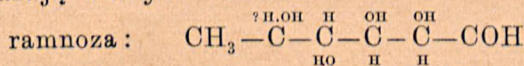


ponieważ ramnoza daje ozazon, atom węgla C_1 musi posiadać OH, ponieważ kwasy ramnonowy i ramnoheksonowy dają laktony, to jest bardzo prawdopodobnem, że atomy węgla w położeniu γ względem CO_2H t. j. atomy w tym razie C_2 i C_3

są hydroksylowane — sumarycznie zatem dla budowy ramnozy wypadnie wzór:



2. Izoramnoza otrzymana została przez *E. Fischer'a* ogrzewaniem kwasu ramnonowego z pirydyną i redukcją powstałego kwasu izoramnonowego amalgamatem sodowym, w postaci słodkiego syropu, okazującego $[\alpha]_D = -30^\circ$. Różnicę w budowie wyrażają wzory:



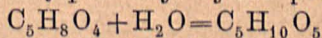
z fenylhydrazyną daje ona ten sam ozazon, co i ramnoza; kwas izoramnonowy daje nieczynny kwas ksylo-trójoksyglutarowy. Lakton izoramnonowy topi się przy $152-154^\circ$; wodny roztwór daje $[\alpha]_D^{20} = -62,02^\circ$, po 20 min. $[\alpha]_D = -46^\circ$, a 24 godzinach stale $[\alpha]_D = -5,21^\circ$: płyn staje się kwaśnym, gdyż lakton przechodzi w kwas. Izoramnoza daje krystaliczny merkaptal $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$, topiący się przy $97-98^\circ$. Izoramnoza wchodzi w reakcję z CNH , lecz powstające tu kwasy nie zostały jeszcze zbadane; gotowana z słabym HCl daje δ -metylofurfurol, który z octanem aniliny daje pomarańczowe, a z SO_4H_2 zielone zabarwienie. Izoramnozowe połączenia poprzednio oznaczono jako β -związki.

3. Fukoza $\text{CH}_3(\text{CHOH})_4\text{COH}$ otrzymana z *fucus nodosus* digierowaniem HCl , lub SO_4H_2 , strącaniem alkoholem i przeprowadzeniem w fenylhydrazon, który następnie się rozkłada; przedstawia ciało krystalizujące w igielki lub blaszki, topiące się przy $116-140^\circ$, jest słodka, w wodzie łatwo rozpuszczalna. Wodny roztwór daje z początku $[\alpha]_D = -112^\circ$, z czasem stałą wartość $[\alpha]_D = -77^\circ$. Z α -naftolem i SO_4H_2 , z tymolem i SO_4H_2 daje czerwone zabarwienie; nie daje reakcji z floroglucyną + HCl , która dla pentoz jest charakterystyczną. Hydrazon fukozy $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4:\text{NH.NH.C}_6\text{H}_5$ topi się przy $170-173^\circ$, a ozazon fukozy $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3(\text{N.NH.C}_6\text{H}_5)_2$ przy 159° . Fukoza redukuje płyn *Fehling'a*, słabiej jednak od glukozy: 1^{cc} płynu *Fehling'a*, odpowiada 0,006—0,007 gr fukozy. Sama fukoza, destylowana z HCl , wydaje znaczne ilości metylofurfurolu; gdy tymczasem fukus przy destylacji z HCl lub SO_4H_2 daje fur-

furoł i metylofurfuroł, co w każdym razie wskazuje, że fukus składa się głównie z pentozanów.

4. Chinowoza $\text{CH}_3(\text{CHOH})_4\text{COH}$ powstaje przy rozkładzie kwasem HCl lub SO_4H_2 jej etylowego związku chinowitu lub etylochिनowozydu $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, który znów powstaje przy rozkładzie HCl chinowinu, występującego w korze chinowej. Chinowoza przedstawia syrop gorzki, redukujący płyn *Fehling'a*. Daje ozazon $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3(\text{N}:\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2$, krystalizujący w żółte igielki, topiące się przy $193-194^\circ$, daje także ozon nierozpuszczalny w wodzie. Wodą bromową utlenia się na kwas jednokarbonowy; destylowana z HCl daje δ -metylofurfuroł; zresztą mało zbadana.

§. 13. Pentozany. Jeżeli pentozany uważać za poliozy pentoz t. j. bezwodniki pentoz, wtedy każdej pentozie powinienby odpowiadać oddzielny pentozan np. araban, ksylan, riban itd. Pentozany wogóle mogłyby odpowiadać wzorowi $=[\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}]^n=[\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4]^n$, lub nawet wzorom więcej odwodnionym np. $n\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5-m\text{H}_2\text{O}$, z którego przy $n=1$, $m=1$, otrzymamy: $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$, a przy $n=2$, $m=1$ będzie $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_9$ itd. Jeżeli pentozany są poliozami t. j. bezwodnikami pentoz, wtedy przez hydrolizę powinny wydać pentozy:



co się też istotnie w wielu razach sprawdza. Z pentozanów do dziś więcej znane są: araban i ksylan.

1. Araban w roślinach jest bardzo rozpowszechniony, występuje w nich często w bardziej skondensowanej postaci, jako: kwas arabinowy, arabinon, gluko-araban, galaktoaraban, metaaraban itd. zależnie od tego, jakie przy hydrolizie daje produkty rozkładu: kwas arabinowy z buraków daje *l*-arabinozę, guma buraczana daje arabinozę i galaktozę: $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_{10} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5 + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$. Czysty araban $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_4$ otrzymał *Schulze*, strącając alkaliczny roztwór hemicelulozy HCl , w postaci białej gumowatej masy, okazującej $[\alpha]_D = -123^\circ$, dającej przy hydrolizie pentozę i okazującej charakterystyczne dla pentozanów reakcyje. *Ullik* otrzymuje ten sam araban z rdzenia burakowego: krajanki wyługowane wodą, alkoholem i na ciepło 5%-wym NaOH , prasuje i odprasowane gotuje 5—10 godzin z słabym mlekiem wapiennym, znów prasuje, a roztwór digeruje przez kilka godzin wapnem na kąpieli wodnej, filtrat

wrzący rozkłada CO_2 , odbarwia spodium, zadaje $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, dodaje 1 obj. alkoholu, filtruje i strąca nadmiarem alkoholu; otrzymany osad przemywa alkoholem, rozpuszcza w wodzie, zakwaszonej HCl , strąca znowu alkoholem, rozpuszcza w H_2O i roztwór ten podparowywa przy niskiej temperaturze — otrzymuje białą, bezkształtną masę wzoru $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$, przy 120° jeszcze stałą, okazującą $[\alpha]_D^{19} = -83,9^\circ$, nie redukującą płynu *Fehling'a*, dającą reakcję pentozanów, a przy hydrolizie z SO_4H_2 — czystą arabinozę. Araban ten alkaliami, ziemiami alkalicznymi, octem i cukrem ołowiowym się nie strąca. Jeżeli rdzeń burakowy wytrawiać przez kilka godzin słabym NaOH , otrzymuje się nie araban, lecz galaretowaty kwas pektynowy, okazujący $[\alpha]_D = +186^\circ$, dopiero z czasem przy tem wytrawianiu powstaje araban, którego skręcalność (do $[\alpha]_D = -29,1^\circ$) jest tem mniejszą, im mniej energicznie działał wodnik. *Metaaraban* występuje głównie w otrębach pszennych, żytnich; może być wydzielony gotowaniem z NaOH lub $\text{Ca}(\text{OH})_2$, przedstawia białą, rozcieralną masę, pęczniejącą w wodzie, słabo skręcającą na lewo; daje on czystą arabinozę przy hydrolizie i reakcyę pentozanów.

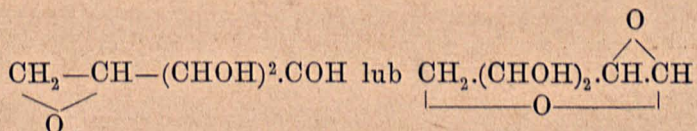
2. Ksyłan również wykryto w wielu roślinach i to w ilościach niekiedy bardzo znacznych; zawierają go drzewa liściaste i szpilkowe, szczególnie dużo zawiera go buk czerwonny; jest w miodzie, pochodzącym z drzew szpilkowych. Wiele ksyłanu i to samego zawiera guma wiśniowa, co jest tem dziwniejszem, że przy hydrolizie *nie* daje ona ksylozy, lecz arabinozę, zdrzewiała tkanka buraka zawiera w sobie ksyłan; *glukoksyłan* jest w słodzinach piwnych, *araboksyłan* w otrębach żytnich i pszennych; występuje on w hemicelulozach i w celulozie nawet fabrycznej. Ilościowo ksyłanu znaleziono:

w drzewie jodłowym	0,5— 0,8 ⁰ / ₀
w drzewach liściastych	8—26 ⁰ / ₀
w słomie owsianej	16,2—20 ⁰ / ₀
w drzewie bukowym	=25 ⁰ / ₀
w młodej sośnie	=15 ⁰ / ₀
w drzewie wiśniowym	=12,4 ⁰ / ₀

W celu otrzymania ksyłanu 300 gr trocin bukowych oblewa się 2—3 razy dwoma litrami 1—2⁰/₀-go NH_4OH , daje każdym

razem stać przez 24 godzin, przyczem dość często się kłuci; następnie oblewa się 2 litrami 4–5% -go NaOH, mięsza od czasu do czasu; po 48 godzinach wyciska, filtrat zadaje 1 obj. alkoholu 96°; osad miesza się z alkoholem, zakwaszonym HCl, przemywa alkoholem, wyciąga eterem i suszy nad SO₄H₂. Tak samo można wydzielić ksylan ze słodzin piwnych; w tym razie jest on mniej czystym.

Czysty ksylan C₅H₈O₄ przedstawia biały, pulchny proszek, niehygroskopijny; w zimwej wodzie daje roztwór opalizujący, w cieplej — czysty. Z roztworów strąca się octem ołowowym, strąca się płynem *Fehling'a*; alkaliczne roztwory dają [α]_D = –92,73° do –96,55°; ksylany wydzielone z różnych materiałów wykazują różną skręcalność, a ze słodzin nawet [α]_D = –12,25°. Ksylan daje tylko dwuacetylowy związek, na podstawie czego przypisuje się mu budowę:



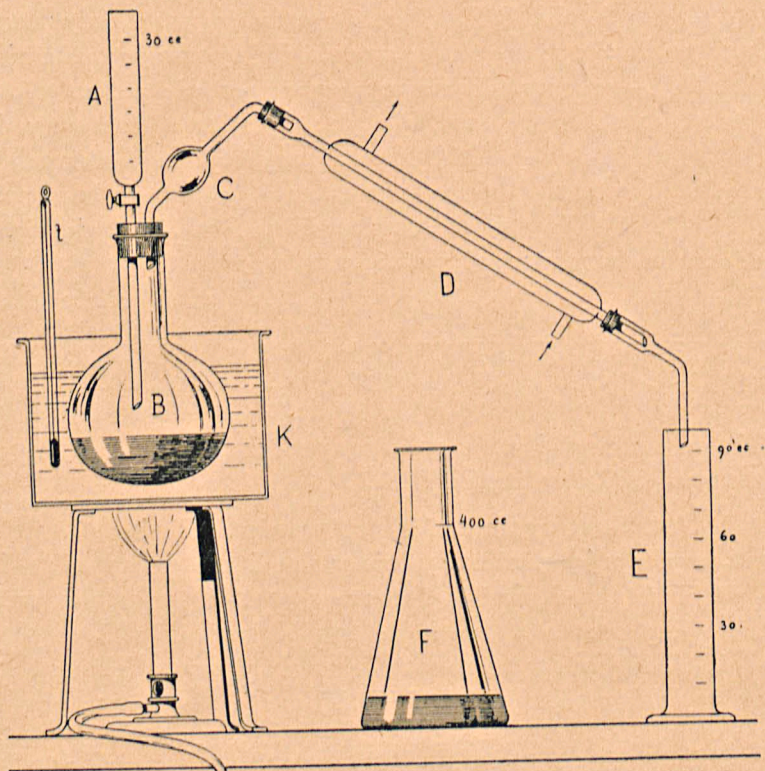
Daje on furfurol i inne reakcje pentozanów; a przy hydrolizie przechodzi w ksylozę.

§. 14. Oznaczanie ilości pentozanów. Ponieważ w roślinach występują pentozały nie wolne i nie pojedynczo, lecz najczęściej w mieszaninie, oraz w postaci związków więcej złożonych, przeto potrzeba je z nich wydzielać i najlepiej będzie ilość ich oznaczać wspólnie. Oznaczanie ich jest ważnem w cukrownictwie, szczególnie zaś jest ważnem przy badaniu ciał na karm inwentarza używanych, gdyż pentozały dość łatwo się asimilują; strawność ich wynosi 56–90%.

Przy badaniu ciał karmowych pod pentozanami pojmujemy wszystkie te ciała, które przy destylacji z kwasem solnym c. wł. = 1,06 wydzielają furfurol. Sposoby oznaczania ilości pentozanów opracował głównie *B. Tollens*, udoskonalił zaś *Councler*. Odróżniamy dwa główne sposoby:

I. Sposób fenylohydrazynowy: 5 gr badanego ciała, lub 2–3 gr przy ciałach bogatych w pentozy, daje się do kolby około 300^{cc} objętości, oblewa 100^{cc} kwasu solnego c. wł. = 1,06 i destyluje, najlepiej z metalu *Rose'go* (1cz Pb + 1cz. Sn + 1cz. Bi).

Po oddestylowaniu 30^{cc}, dodaje się do kolby 30^{cc} nowego kwasu HCl i powtarza to dotąd, aż się otrzyma 400^{cc} destylatu t. j. aż przestanie wydzielać się przy destylacji furfurol. Koniec wydzielania się furfurolu poznaje się tem, że kropla octanu aniliny (anilina w 50⁰/₀-ym C₂H₄O₂) z kroplą destylatu na bibule nie będzie dawać czerwonego zabarwienia.



Otrzymany destylat zubożętnia się CO³Na², słabo zakwasza C₂H₄O₂ i zadaje octanem fenylhydrazyny

(12 gr C₆H₅.NH.NH₂ + 7,5 gr C₂H₄O₂ w 100^{cc})

i przez 1/2 godziny dobrze mięsza. Osad zbiera się na azbestie i wacie szklanej w rurce Soxhlet'a przy pomocy pompki wodnej, przepuszcza przy 60—70° strumień powietrza, osuszonego SO₄H₂ i CaCl₂, suszy i waży. Po zważeniu zawartości rurki oblewa się ciało ciepłym alkoholem, myje wodą, w końcu alkoholem i eterem, suszy i powtórnie waży. Różnica daje

ilość furfurolfenyldrazyny $C_5H_4O:N.NH.C_6H_5$. Dla otrzymania liczb pewnych potrzeba zawsze jednakowo postępować; ważną jest zawartość NaCl w destylacie. Powinno być przy trzymaniu się poprzedniego przepisu równo 81,5 *gr* NaCl, albo w 100^{cc} płynu, którego ostatecznie otrzymuje się 500^{cc}, powinno być 16,3 *gr* NaCl. Jeżeli przy tej ilości soli otrzymany osad furfurol-fenyldrazonu pomnożymy przez 0,516 i do ilości dodamy 0,0085, otrzymamy ilość furfurolu. Można też zważony osad odrazu, bez większego błędu, pomnożyć przez współczynnik 0,538. Przy użyciu mniejszej ilości NaCl, zostaje więcej furfurolu w roztworze i zamiast 0,0085 otrzymamy większą wartość i odwrotnie np. przy użyciu 75 *gr* NaCl będzie 0,010 *gr*, przy użyciu 100 *gr* NaCl tylko 0,004 *gr* w roztworze furfurolu. Jeżeli przy destylacji odbiera się nie 400^{cc}, lecz mniej destylatu, wtedy na każdych 10^{cc} brakującego destylatu trzeba dodać 2,04 *gr* NaCl przed przystąpieniem do strącenia furfurolu, a po dodaniu NaCl i fenyldrazyny uzupełnić do 500^{cc} wodą i dopiero strącać furfurol mięszaniem. Pomocną tu będzie tabliczka:

otrzymano	brak	dodatek NaCl
400 ^{cc}	—	—
350	50 ^{cc}	10,2 <i>gr</i>
300	100	20,4
250	150	30,5
200	200	40,7
150	250	50,9
100	300	61,1
50	350	71,3

Znaleziona ilość furfurolu, pomnożona przez 2,09, daje ilość pentoz; albo ilość furfurolu, pomnożona przez 1,84, daje ilość pentozanów. Z pentoz ilość pentozanów oblicza się, mnożąc ilość pentoz przez 0,88, gdyż mamy:

$$C_5H_{10}O_5 : C_5H_8O_4 = 150 : 132, \text{ a } \frac{132}{150} = 0,88.$$

Można też wprost ilość pentoz obliczyć z wagi furfurolfenyldrazonu:

$$\begin{aligned} \text{arabinoza} &= \text{hydrazon} \times 1,229 + 0,0177 \\ \text{kpsyloza} &= \text{hydrazon} \times 1,031 + 0,001 \\ \text{mięszanina obu} &= \text{hydrazon} \times 1,130 + 0,0083. \end{aligned}$$

Zamiast kąpieli z metalu *Rose'*go można destylację prowadzić w parafinie przy 140—160°, wtedy w 10 minut przechodzi będzie 30^{cc}, które się zbiera do cylindra mierzonego, odlewa do erlenmeyerki ze znakiem 400^{cc}. Zależnie od ilości pentozy odbierać należy 200—400^{cc} destylatu.

II. Sposób floroglucynowy: 2—5 gr ciała destyluje się tak samo z HCl=1,06, jak i przy sposobie poprzednim — odbiera się nieco mniej od 400^{cc} destylatu. Następnie dodaje się *podwójną* ilość floroglucyny w stosunku do spodziewanej ilości furfurolu. Floroglucyna chemicznie czysta powinna być rozpuszczoną w niewielkiej ilości HCl=1,06 i roztworu tego trzeba do mieszaniny dodać tyle, aby objętość =400^{cc}, dobrze się mięsza i pozostawia na 15—18 godzin; poczem utworzony osad zbiera się na wysuszonym przy 100°, zważonym sączku, przemywa 150^{cc} wody, rozkłada mokry filtr z osadem na bibule, aby zabrać większą część wody, suszy w suszarce wodnej przy 97—100° przez 3½—4 godziny i waży. Dla przekonania się, czy ilość dodanej floroglucyny jest dostateczną, próbuje się po 3 godzinach stania octanem aniliny na furfurol, a w razie czerwonego zabarwienia dodaje się nieco floroglucyny, kłuci i znów po 9 godzinach bada, dopóki czerwone zabarwienie na bibule nie przestanie się ukazywać. Floroglucyna zawiera niekiedy dwurezorcynę, którą można poznać po fioletowem zabarwieniu, jakie występuje przy rozpuszczeniu niewielkiej ilości preparatu w 2—3 kroplach bezwodnika octowego i dodaniu 1—2 kropli stężonego SO₄H₂. Przez kilkakrotne przekryształizowanie można oddzielić dwurezorcynę; czysta floroglucyna topi się przy 205—210°, nieczysta przy 175° i niżej. *Tollens* utrzymuje, że mała domieszka dwurezorcyny nie wpływa na dokładność rezultatu.

Z wagi otrzymanego floroglucydu oblicza się ilość furfurolu, dzieląc ilość floroglucydu przez odpowiednie liczby, a mianowicie:

0,20 gr : 1,820	0,30 gr : 1,895	0,40 gr : 1,920
0,22 gr : 1,839	0,32 gr : 1,904	0,45 gr : 1,927
0,24 gr : 1,856	0,34 gr : 1,911	0,50 gr : 1,930
0,26 gr : 1,871	0,36 gr : 1,916	0,60 gr : 1,930
0,28 gr : 1,884	0,38 gr : 1,919	

W ogóle wagę floroglucydu dzieli się przy małych ilościach przez 1,82, przy większych przez 1,93, średnio zatem przez 1,84.

Z znalezionej wagi furfurolu oblicza *Krüger* i *Tollens* ilość pentozanów i pentoz w następujący sposób:

$$(\text{furfurol} - 0,0104) \times 1,68 = \text{ksylan}$$

$$(\text{furfurol} - 0,0104) \times 2,07 = \text{araban}$$

$$(\text{furfurol} - 0,0104) \times 1,88 = \text{pentozan wogóle}$$

$$(\text{furfurol} - 0,0104) \times 1,91 = \text{ksyloza}$$

$$(\text{furfurol} - 0,0104) \times 2,35 = \text{arabinoza}$$

$$(\text{furfurol} - 0,0104) \times 2,13 = \text{pentoza wogóle.}$$

Później *Tollens* dał pierwszeństwo następującym wzorom:

$$\text{furfurol} \times 1,64 = \text{ksylan}$$

$$\text{furfurol} \times 2,02 = \text{araban}$$

$$\text{furfurol} \times 1,84 = \text{pentozan wogóle.}$$

Ten drugi sposób jest prostszym, gdyż tu odpada: zobojętnianie CO^3Na^2 , baczność na ilość NaCl i suszenie w powietrzu przy 60—70°, przyczem osadzenie furfurolu jest tak dokładne, jak w sposobie poprzednim.

Powyższymi sposobami znaleziono pentozanów:

w buraku cukrowym	9,16—11,94%
w świeżej krajance	18,43—28,23
w krajance kwaśnej	16,37—25,57
w słomie z pszenicy	22,7 —24,0
w słomie żytniej	22,21
w słomie jęczmiennej	21,89
w sianie łąkowym	16,1 —18,3
w otrębach	12,71—14,79
w celulozie sodowej	5,59— 6,35
w celulozie sulfitowej	5,50— 6,25
w drzewie brzoźowym	19,33—33,14
w drzewie dębowym	13,33—15,15
w drzewie jodłowym	7,0 —11,6
w szpilkach sosnowych	6,8 — 7,73
w gumie wiśniowej	59,05—51,96
w gumie arabskiej	24,9 —27,9
w agar-agar	1,74— 2,02
w włóknach juty	13,33
w słodzinach piwnych	19,7 —27,0
w drożdżach	2 — 3 itd. itd.

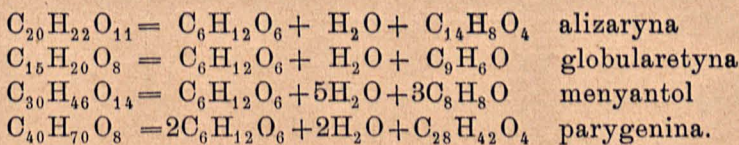
Chalmot podał kolorimetryczny sposób odróżnienia pentoz od metylopentoz lub pentozanów od metylopentozanów, polegający na tem, że furfuranilina daje wyraźnie czerwony octan, gdy zaś metylofurfurol daje związek żółty, nie szkodzący barwie; jeżeli zatem roztwory octanów wystawimy przez kilka dni na światło, to zniszczy się tylko barwa furfuraniliny, a jeżeli do odbarwionego roztworu dodamy 1—2 krople HCl, wystąpi znów wyraźnie czerwone zabarwienie chlorku metylofurfuroaniliny, którą również można oznaczyć kolorimetrycznie. Bierze on 10 gr pentozanów i ogrzewa z 200^{cc} 1,25%-go HCl, nierozpuszczalną resztę wygotowuje z H₂O, suszy i destyluje ze 100^{cc} HCl o 12%, mieszaninę zaś furfurolu i metylofurfurolu oznacza kolorimetrycznie sposobem podanym.

Głównejsze własności dekstrozy lub *d*-glukozy.

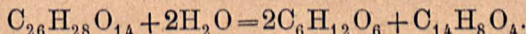
§. 15. Powstawanie i otrzymywanie dekstrozy. Dekstroza występuje w większych ilościach w gronach winnych, stąd też nazywa się cukrem *gronowym*; występuje ona w słodkich owocach, nasionach, korzeniach, liściach, kwiatach itd.; w moczu diabetyków; dalej otrzymać ją można przy hydrolizie glukozydów i polisacharydów. W laboratoriach otrzymuje się przez inwersję sacharozy; na wielką skalę w przemyśle otrzymuje się przez inwersję krochmalu.

W świecie roślinnym są bardzo rozpowszechnione ciała zwane *glukozydami*, które rozmaitymi czynnikami można rozszczepić na glukozę i inne ciało lub nawet ciał kilka. Rozszczepienie takie przeprowadzić można: 1^o gotowaniem glukozydów z wodą, 2^o gotowaniem z kwasami, 3^o działaniem pewnych fermentów: emulsyną, syntazą, ptyaliną, pepsyną, pankreatyną itd. lecz nie każdym fermentem można rozszczepić każdy glukozyd. Przyjmuje się, że jedne glukozydy przy rozszczepieniu wydzielają cząsteczkę wody, drugie rozkładają się bez łączenia z cząsteczką wody, trzecie wreszcie do rozszczepienia wymagają jednej lub kilka cząsteczek wody.

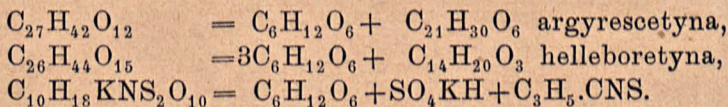
I. *grupe* glukozydów składają np. kwas ruberytrynowy, globularyna, parylina itd.:



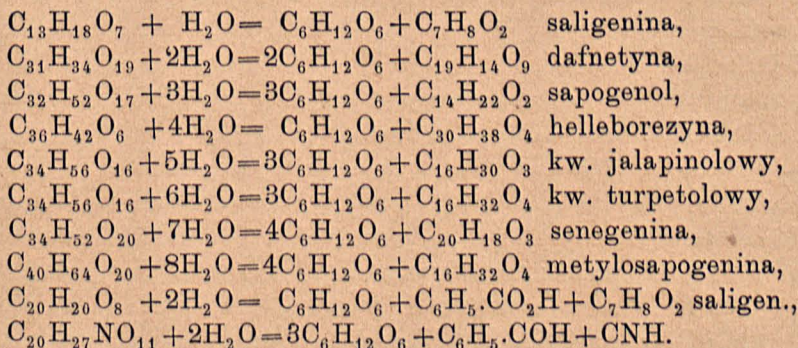
Taki rozkład glukozydów jest niepewnym, podobnie jak i przypisywane im wzory. Prawdopodobnem jest, że kwas ruberytrynowy rozpada się w myśl równania, postawionego przez *C. Liebermanna*:



II. grupa glukozydów w czasie rozszczepiania ma nieprzyjmować cząsteczek wody i rozkładać się na 2 lub 3 inne ciała; do tej grupy należy np.: argyrescyna, helleboreina, kwas myronowy itd.



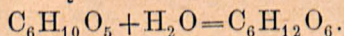
III. grupa glukozydów najliczniejsza, przyjmuje przy rozszczepianiu odpowiednią ilość cząsteczek wody i rozpada się na 2 lub 3 ciała; do tej grupy należą glukozydy: salicyna, dafnina, saponina, helleboryna, jalapina, turpetyna, senegyna, kwas kwilajowy, populina, amygdalina itd. które kolejno rozkładają się w myśl wzorów:



Z przytoczonych przykładów rozkładu glukozydów widzimy, że dają one zawsze glukozę i jakieś inne jedno lub dwa ciała. Są jednak glukozydy, które przy rozkładzie, prócz glukozy, mogą wydać jeszcze inne ciało cukrowe np. hesperydyna, naryngina prócz glukozy, daje ramnozę; digitonina daje glukozę i galaktozę; digitalina daje glukozę i digitalozę itd.

Dla otrzymywania dekstrozy na wielką skalę zcukrza się krochmal zapomocą kwasów. Możliwym jest, chociaż bardzo trudnym zcukwienie celulozy kwasami na dekstrozę. *Flechsig* okazał, że celuloza przy odpowiednim traktowaniu kwasem SO_4H_2 może być przeprowadzoną całkowicie w dekstrozę, a *Kappesser* patentował sposób zcukrzania torfu. Propozycje otrzymywania alkoholu z drzewa również opierają się na zcukrzaniu celulozy, lecz propozycje te dotychczas nie wydały pożądanego rezultatu.

Techniczne otrzymywanie dekstrozy polega na ogrzewaniu krochmalu z kwasem SO_4H_2 , co jeszcze 1811 r. zauważył *Kirchhoff* i co na wielką skalę znalazło zastosowanie. Przy dostatecznie długim ogrzewaniu krochmalu z SO_4H_2 , przy odpowiedniej temperaturze i zwykle pod ciśnieniem krochmal przechodzi w dekstrozę:



Hönig i *Schubert* wskazują, że tu najpierw powstają eterokwasy wzoru $\text{C}_{6n}\text{H}_{10n}\text{O}_{5n-x}(\text{SO}_4)_x$, okazujące $\alpha_f = +192,25^\circ$ do $+123,85^\circ$, dające następnie dekstryny o $\alpha_f = +190,18^\circ$ do $+133,70^\circ$, które dopiero później przechodzą w dekstrozę. Warunki prowadzenia roboty wpływają na mniejszy lub większy wydatek dekstrozy z krochmalu; praktyka stara się zcukrzyć krochmal całkowicie, lecz w warunkach używanych po fabrykach nie otrzymuje się czystej dekstrozy, ale równocześnie i inne ciała. Do zcukrzania krochmalu można używać i inne kwasy np. solny, szczawiowy, cytrynowy, octowy itd.; pod ciśnieniem nawet CO_2 zcukrza krochmal.

Cuisinier, *Geduld* wykazali, że specjalny ferment, zwany *glukazem* posiada zdolność przemiany krochmalu w dekstrozę; *Röhmann* wykazuje, że taką samą własność posiada surowica krwi, a w nieznacznym stopniu ślina, sok trzustkowy itd.

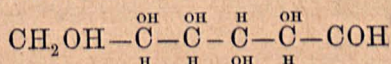
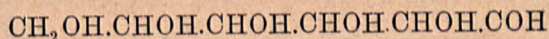
§. 16. Wzor i synteza dekstrozy. *Liebig* dla dekstrozy ustanowił wzór $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_7$. *Berzelius* okazał, że w powyższy wzór wliczono i cząsteczkę H_2O , że dekstroza bezwodna odpowiada wzorowi $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$. Wielkość cząsteczkową dekstrozy oznaczano wielokrotnie sposobem *Raoult'a*, a *Ladenburg* na podstawie zjawisk osmotycznych dekstrozy również otrzymał rezultaty, odpowiadające wzorowi $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 = 180$. Według *Müller'a* pomiędzy współczynnikiem izotonicznym *de Vries'a J*, cię-

żarem cząsteczkowym ciała M i t. zw. wartościowością cząsteczkową W istnieje zależność: $J = M : 2W$. Wstawiając $M = 180$, $W = 6 \times 4 + 12 \times 1 + 6 \times 2 = 48$, wtedy otrzymamy:

$$J = 180 : 2 \times 48 = 1,88$$

wartość tę samą, jaką doświadczalnie otrzymał *de Vries*.

Budowę i konfigurację dekstrozy wyrażają następujące wzory:



E. Fischer otrzymał dekstrozę syntetycznie w następujący sposób: przez kondensację metyloaldehydu, akroleiny lub glicerozy otrzymuje się nieczynną optycznie fruktozę; fruktoza przy redukcji daje *i*-mannit, który się następnie utlenia na *i*-mannozę i kwas *i*-mannonowy; kwas *i*-mannonowy za pomocą soli alkaloidowych rozkłada się na dwa czynne składniki; w końcu kwas *d*-mannonowy, ogrzewany z chinoliną do 150—155°, przechodzi w stereoisomeryczny kwas *d*-glukonowy, a lakton tego kwasu redukuje się na *d*-glukozę, czyli dekstrozę.

§. 17. Własności fizyczne dekstrozy. Bezwodna dekstroza $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ z nasyconych roztworów alkoholowych wydziela twarde, kruche, nie hygroskopijne igielki, topiące się przy 146—147°; z wrzących i słabszych roztworów alkoholowych strąca się w postaci zbitej, twardej masy, składającej się z pojedynczych kryształów blaszkowatych. W niektórych warunkach dekstroza krystalizuje z cząsteczką H_2O , jako ciało $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$ w postaci blaszek sześciobocznych lub mas grudkowatych. Wodna dekstroza topi się między 80—86° lub nawet przy 90°. Wodę krystalizacyjną dekstroza traci dość łatwo. Dekstroza ma smak słodki, lecz znacznie słabszy od smaku sacharozy. Stosunek słodkości sacharozy i dekstrozy oznaczano na =100:43 do 100:65.

Ciężar właściwy bezwodnej dekstrozy =1,3861, dekstrozy $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O} = 1,5714$. *Salomon* podaje zależność ciężaru właściwego wodnego roztworu dekstrozy przy 17,05° w odniesieniu do wody przy 17,5° od zawartości bezwodnej dekstrozy w 100^{cc} wody w tablicy:

1	1,00375	16	1,0610	31	1,1170	46	1,1716
2	1,0075	17	1,0649	32	1,1205	47	1,1753
3	1,0115	18	1,0687	33	1,1240	48	1,1790
4	1,0153	19	1,0725	34	1,1275	49	1,1825
5	1,0192	20	1,0762	35	1,1310	50	1,1863
6	1,0230	21	1,0800	36	1,1348	51	1,1900
7	1,0267	22	1,0838	37	1,1383	52	1,1935
8	1,0305	23	1,0876	38	1,1420	53	1,1968
9	1,0342	24	1,0910	39	1,1456	54	1,2005
10	1,0381	25	1,0946	40	1,1494	55	1,2040
11	1,0420	26	1,0985	41	1,1530	56	1,2075
12	1,0457	27	1,1020	42	1,1568	57	1,2100
13	1,0495	28	1,1058	43	1,1605	58	1,2148
14	1,0533	29	1,1095	44	1,1643	59	1,2183
15	1,0571	30	1,1130	45	1,1680	60	1,2218

Dekstroza rozpuszcza się bardzo łatwo w wodzie. *Anthon* podaje, że 100 cz. H_2O rozpuszcza przy 15° 81,68 cz. $C_6H_{12}O_6$ i 97,85 cz. $C_6H_{12}O_6 + H_2O$; 100 cz. alkoholu przy $17,5^\circ$ o ciężarze właściwym:

0,837	0,880	0,910	0,950
rozpuszcza: 1,95	8,10	16,1	32,5 cz. $C_6H_{12}O_6$ bezw.

Przy wrzeniu 100 cz. alkoholu o $d=0,837$ rozpuszcza 27,7 cz., a 100 cz. alkoholu o $d=0,880$ rozpuszcza 136,6 cz. bezwodnej $C_6H_{12}O_6$; alkohol metylowy, gliceryna, alkoholowy roztwór amoniaku rozpuszcza dość łatwo dekstrozę; w eterze, w acetonie dekstroza się nie rozpuszcza.

Niektóre sole np. $CaCO_3$, SO_4Ca , $(PO_4)_2Ca_3$, C_2O_4Ca , $(NO_3)_2Ba$ itd. rozpuszczają się w roztworach wodnych glukozy w znacznie większych ilościach, niż w czystej wodzie. *Krug* i *Elroy* wykazali, że wodne roztwory glukozy rozpuszczają znaczne ilości acetonu, a mianowicie:

100 gr roztworu	10%	20%	30%	40%	50%
przy $15^\circ C$	736,75	255,28	157,54	86,95	36,16 gr
„ $25^\circ C$	747,86	247,71	149,83	79,57	33,02 gr
„ $35^\circ C$	761,54	240,80	142,53	74,03	31,18 gr.

Ciepło spalania bezwodnej glukozy wynosi przy stałej objętości 3742,6 kal. na 1 gr; ciepło powstawania = 304,3 kal.; obliczone zaś ciepło powstawania = - 113,2 kal.; zachodzi

zatem znaczne pochłanianie ciepła; ciepło spalania $C_6H_{12}O_6 + H_2O = 3389,1 \text{ kal.}$ na 1 gr, ciepło powstawania $= 391,4 \text{ Kal.}$ Przy powstawaniu dekstrozy z krochmalu według wzoru: $C_6H_{10}O_5 + H_2O = C_6H_{12}O_6$ wydziela się $+3,8 \text{ Kal.}$; przy powstawaniu jej z celulozy wydziela się $+4,3 \text{ Kal.}$ Hydroliza zaś dekstranu jest zjawiskiem endotermicznym i zużywa $= -7,5 \text{ Kal.}$ hydrolyza dekstryny zużywa $= -5,8 \text{ Kal.}$

Ciepło rozpuszczania się dekstrozy bezwodnej $= -2,25 \text{ Kal.}$, dekstrozy wodnej $= -3,93 \text{ Kal.}$

Dekstroza, jak to wskazuje jej nazwa, jest ciałem prawoskrętnem. Otrzymywano dla $\alpha_j = 52,0^\circ - 59,10^\circ$ dla $\alpha_D = 51,80^\circ - 54,60^\circ$ dla dekstrozy wodnej; dla bezwodnej dekstrozy otrzymano:

$$\alpha_j = 52,51^\circ - 53,03^\circ$$

$$\alpha_D = 46,34^\circ - 52,15^\circ$$

Różnice w otrzymanywanych liczbach pochodzą od niezupełnej czystości badanego ciała i od zmian skręcalności ze zmianą stężenia roztworu. *Tollens* okazał, że oznaczając przez p i q ilości wagowe ciała czynnego i nieczynnego płynu w 100^{cc} roztworu, otrzymuje się dla $20^\circ C$ z dawniejszych badań:

I. dla $C_6H_{12}O_6$ przy

$$p = 7 - 83; \alpha_D = 52,718 + 0,017087p + 0,0004271p^2$$

$$q = 17 - 93; \alpha_D = 58,698 + 0,10151q + 0,0004271q^2$$

II. dla $C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O$ przy

$$p = 8 - 91; \alpha_D = 47,925 + 0,015534p + 0,0003883p^2$$

$$q = 9 - 82; \alpha_D = 53,362 - 0,093194q + 0,0003883q^2$$

Z badań późniejszych z materiałem jeszcze czystszy otrzymuje on:

I. dla $C_6H_{12}O_6$ $\alpha_D = 52,50 + 0,018796p + 0,00051683p^2$

II. dla $C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O$ $\alpha_D = 47,73 + 0,015534p + 0,0003883p^2$

Według tych wzorów roztwory słabe okazują skręcalność mniejszą w porównaniu z roztworami stężonymi. *Landolt* podaje, że przy p do 14 gr dekstrozy na 100^{cc} można przyjąć wartość $\alpha_D = 52,85^\circ$ jako stałą. Przy tem założeniu obliczyć można stężenie c roztworu, który w rurce na l decimetrów długości, okazuje kąt skręcenia α z wzoru:

$$c = 1,8921 \frac{\alpha}{l}, \text{ lub przy } l = 2 \text{ decim. } c = 0,94605 \alpha,$$

t. zn. że 1° skręcenia odpowiada $0,94605\text{ gr}$ bezwodnej dekstrozy w 100°e roztworu. Dla roztworów więcej stężonych, przy $l=2$ decim., przy promieniu D i kącie skręcenia α , oblicza *Landolt* z wzorów:

$$c=0,94727\alpha-0,0004233\alpha^2$$

$$p=0,94096\alpha-0,0031989\alpha^2$$

c = ilość gramów bezwodnej dekstrozy w 100°e roztworu,

p = ilość gramów bezwodnej dekstrozy w 100 gr roztworu.

Z badań *Tollensa* wyprowadza się też wzór:

$$p=0,948\alpha-0,0032\alpha^2.$$

Przy przeliczaniu liczb, znalezionych dla bezwodnej dekstrozy, na dekstrozę z wodą, potrzeba liczby pierwsze pomnożyć przez $0,1$. *Matejczek* okazał, że roztwór $20,2712\text{ gr}$ dekstrozy w 100°e i w rurce 200 mm sprawia to samo skręcenie płaszczyzny polaryzacji światła, co płytka kwarcowa gruba na 1 mm . Ponieważ liczba ta odpowiada $16,3226\text{ gr}$ sacharozy, przeto polaryzacja 1 cz. dekstrozy wynosi $80,52\%$ polaryzacji równej ilości sacharozy. Wykazano również, że dyspersja rotacyjna dekstrozy odpowiada zupełnie dyspersji kwarcu, otrzymano bowiem:

	α_C	α_D	α_E	α_F
dekstroza D	42,45	53,45	67,90	81,30
kwarc K	17,22	21,67	27,46	32,69
stosunek = D:K	2,46	2,47	2,47	2,49

Można zatem dekstrozę oznaczać zwykłym polarimetrem o kompensacji z klinów kwarcowych; jeżeli $26,048\text{ gr}$ sacharozy w 100°e wody daje skręcenie 100° w rurce 200 mm to, dla otrzymania tegoż samego skręcenia trzeba rozpuścić $32,683\text{ gr}$ bezwodnej dekstrozy w 100°e . Zatem w tych samych warunkach 1° skali będzie wskazywał $=0,3268\text{ gr}$ dekstrozy bezwodnej w 100°e roztworu.

Skrećalność dekstrozy nie zależy od temperatury i w granicach od 0° do 100° jest stałą. Roztwory dekstrozy, długo ogrzewane, ulegają częściowemu rozkładowi, a przez to ich skrećalność się zmniejsza. Dodatek acetonu do roztworu dekstrozy zwiększa jej skrećalność. Roztwory zawierające $c=15,68\text{ gr}$ $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ w 100°e i okazujące bez acetonu $\alpha_D=16,587^\circ$, z acetonem dają

$$\alpha_D=16,587+0,026x$$

gdzie x oznacza procentową zawartość acetonu. Takie roztwory wykazują t. zw. *rotację półówkową*. Otrzymujemy:

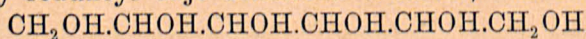
dla $x = 0 \quad 4 \quad 8 \quad 12 \quad 16 \quad 20 \quad 24 \quad 40 \quad 50$

$$\alpha_D^{20} = 52,89 \quad 53,29, \quad 53,63 \quad 53,94 \quad 54,23 \quad 54,53 \quad 54,81 \quad 56,19 \quad 57,03^{\circ}$$

Kwasy nie zmieniają skręcalności dekstrozy; alkalia, ziemie alkaliczne zmniejszają ją znacznie; niektóre sole zmniejszają, inne znów zwiększają skręcalność dekstrozy. Już w r. 1846 wykazał *Dubrunfaut*, że dekstroza okazuje zjawisko *birotacyi*. Świeżo przygotowane roztwory okazują prawie dwa razy tak wielką skręcalność, jak roztwory dawniejsze. Początkowa skręcalność dekstrozy według *Hammerschmidta* wynosi $\alpha_p = 110 - 115^{\circ}$, końcowa $\alpha_k = 52,49 - 52,60^{\circ}$, tak że stosunek $\alpha_p : \alpha_k = 2,17 : 1$ do $2,09 : 1$, przeciętnie $= 2 : 1$. Przy zwykłej temperaturze zmniejszanie się skręcalności odbywa się wolno, przy wyższej prędzej. Dodatek CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ opóźnia zmniejszanie się skręcalności; roztwór dekstrozy w absolutnym alkoholu zachowuje dość stale i przez czas dłuższy wyższą skręcalność. Dodatek kwasów przyspiesza zmniejszanie się skręcalności. *Fischer* objaśnia, że w roztworach pierwotnie istnieje ciało $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, które z czasem przechodzi w ciało $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_7$, okazujące w końcu stałą, lecz mniejszą skręcalność; jednakowoż oznaczenia wielkości cząsteczkowej dekstrozy w obu razach przeczą temu przypuszczeniu, również roztwory, otrzymywane wprost z $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, okazują zjawiska birotacyi. *Tollens* i *Schulze* znów wykazali, że dodatek NH_4OH znosi całkowicie zjawiska birotacyi, a fakt ten nie odpowiada powyższej teorii *Fischera*. Dodatek 0,1% amoniaku do roztworu dekstrozy odrazu daje skręcalność końcową: 0,01% NH_3 w ciągu 12 minut daje skręcalność końcową, a dopiero przy dodaniu 0,001% NH_3 nie można zauważyć żadnego wpływu na zmianę skręcalności. Trzeba zwrócić uwagę, że dekstroza, otrzymana za pomocą inwertyny z sacharozy, zachowuje się zupełnie tak samo, jak i dekstroza chemiczna. *Van't Hoff* objaśnia, że dekstroza posiada wiązanie etylenowe, które w roztworach przechodzi w aldehydowe i to jest powodem *birotacyi*; wreszcie *Skraup* i *Tollens* te zjawiska przypisuje niesymetryczności 5-go atomu węgla, przez co mogłyby powstać dwie *stereoizomeryczne* odmiany dekstrozy.

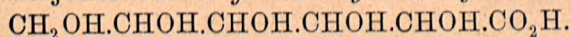
§. 18. Chemiczne własności dekstrozy. Przy ogrzewaniu dekstrozy ponad punkt topliwości brunatnieje ona, przy 170° traci wodę i daje glukozań C₆H₁₀O₅, ciało otrzymane również z wielu glukozydów; glukozań, gotowany z wodą, przechodzi na nowo w glukozę. Dekstroza ogrzewana do 200° wydziela: kwas mrówkowy, octowy, aldehyd, aceton, furfuran, metylofurfuran, furfurol, CH₄, CO₂, CO itd. w retorcie zaś zostaje w masie: karmelan, karmelen, karmelin — ciała redukujące płyn *Fehling'a*, bliżej jednak nie zbadane. W pozostałości retortowej znajduje się również ciało t. zw. *asamara*.

Przy redukcji daje dekstroza *d*-sorbit, alkohol składu:

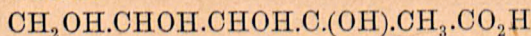


w ilości około 40% i cały szereg produktów ubocznych; nie powstaje przytem jednak w większych ilościach mannit, jak to dawniej przyjmowano; mannitu tworzy się zaledwie 7—8%, tak, że należy go uważać za produkt podrzędny; z drugiej jednak strony wykazano, że niektóre organizmy mogą wprost z dekstrozy wytwarzać głównie mannit, gdy tymczasem przy chemicznej redukcji, odpowiednio prowadzonej, można weale nie otrzymać mannitu.

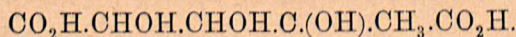
Przy utlenianiu dekstrozy chlorem, bromem przechodzi ona w kwas jednozasadowy t. zw. *glukonowy*:



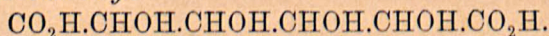
Roztwór dekstrozy z Ca(OH)₂ daje t. zw. *sacharynę* albo lakton kwasu sacharynowego, przechodzący w sam kwas sacharynowy wzoru:



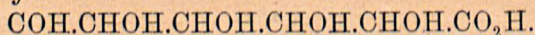
z którego znów można przejść do dwuzasadowego kwasu *sacharonowego*:



Dekstroza, utleniana NO₃H, daje przeważnie dwuzasadowy kwas *cukrowy*:



Pomiędzy kwasem glukonowym i cukrowym zajmuje miejsce pośrednie kwas *glukuronowy*, jako aldehydokwas jednozasadowy:



Dekstroza jest ściśle spokrewnioną z *d*-mannozą, tak, że jeden z tych cukrów można przemieniać w drugi, a mianowicie:

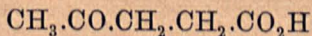
d-glukoza → kwas *d*-glukonowy → kwas *d*-mannonowy → *d*-mannoza, *d*-mannoza → kwas *d*-mannonowy → kwas *d*-glukonowy → *d*-glukoza.

Pokrewieństwo tych ciał okazuje się jeszcze z faktu, że oba one mogą być przeprowadzone w *d*-fruktozę:

d-glukoza → *d*-fenylglukozazon → *d*-fenylglukozon → *d*-fruktoza,
d-mannoza → *d*-fenylglukozazon → *d*-fenylglukozon → *d*-fruktoza.

d-Fruktoza jest lewulozą, czyli cukrem owocowym, ciałem lewoskrętnym, zatem o odrębnych własnościach cukrem.

Przy gotowaniu dekstrozy z kwasami np. HCl, SO₄H₂, ulega ona t. zw. *rewersyi*, t. j. daje ciało cukrowe więcej złożone od dekstrozy, daje wtedy t. zw. polisacharydy np. dwuglukozę C₁₂H₂₂O₁₁, izomaltozę C₁₂H₂₂O₁₁. Przy ostrożniejszym działaniu HCl na dekstrozę powstaje kwas *lewulinowy*, otrzymywany nie tylko z lewulozy, lecz wogóle z heksoz, tak, że powstawanie tego kwasu jest zarazem dowodem, że dane ciało cukrowe jest heksozą lub rozszczepia się na heksozę. Kwas lewulinowy posiada wzór:



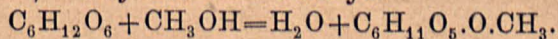
jest zatem γ -ketokwasem, topiącym się przy 35,5° i okazującym reakcyje ketonów.

Dekstroza daje cały szereg związków już to podstawionych, już to podwójnych, kondensacyjnych itp.

Przy odpowiednim acetylowaniu glukozy dochodzi się do pięcioacetylowego produktu, który istnieje w dwóch odmianach izomerycznych: jedno ciało C₆H₇O(OCO.CH₃)₅ topi się przy 112°, drugie zaś tegoż samego składu topi się przy 134°. *Franchimont* przyjmuje te ciała za odmiany stereoizomeryczne.

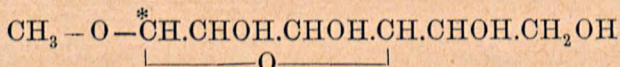
Przy działaniu CH₃.COCl na dekstrozę powstaje t. zw. *tetraacetochlorhydroza* C₆H₇Cl.O₅(CO.CH₃)₄, ciało gorzkie, okazujące $\alpha_D = +147^\circ$, redukujące płyn *Fehling*'a, stałe, wrzące przy 240°, trudno krystalizujące, nierozpuszczalne w wodzie.

Metylglukozyd C₆H₁₁O₅.O.CH₃ sztucznie otrzymał *E. Fischer*, przepuszczając przez oziębiony roztwór glukozy w CH₃OH gazowy HCl, wtedy zachodzi reakcyja:



Topi się przy 165—166°, rozpuszcza się w wodzie, jest słodki i okazuje $\alpha_D = +158,2^\circ$ bez birotacyi; nie redukuje płynu *Fehling*'a, pod działaniem glukazu drożdży ulega hydrolizie i fermentacyi; emulsyna, myrozyna nie działa na to ciało.

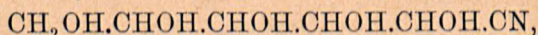
Fischer przypuszczał, że ciało to może tworzyć dwie stereoizomeryczne odmiany i rzeczywiście później *Alberda* otrzymał drugą odmianę, okazującą $\alpha_D = +31,85^\circ$, ulegającą działaniu emulsyny, a nie ulegającą działaniu glukozy. Metylglukozyd ma budowę:



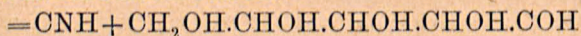
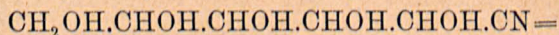
w nim atom C* jest asymetryczny.

Podobne sztuczne glukozidy otrzymano i z innymi alkoholami; dekstroza daje ciała kondensacyjne z aldehydami, alkoholami itd.

Glukozoksym $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5 : \text{N} \cdot \text{OH}$ otrzymuje się dość trudno, topi się przy $137,5^\circ$, redukuje płyn *Fehling'a*, okazuje $\alpha_D = -2,2^\circ$; świeżo przygotowany roztwór okazuje 2,5 razy większą skręcalność. Oksym ten ogrzewany z suchym prawie KOH traci H_2O i daje nitryl kwasu *d*-glukonowego



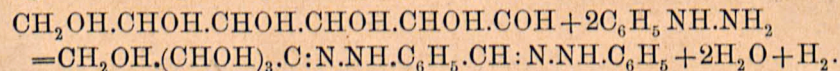
który dalej traci CNH i przechodzi w *d*-arabinozę:



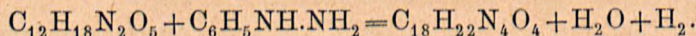
Fenylhydrazon glukozy $\text{CH}_2\text{OH} \cdot (\text{CHOH})_4 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ topi się przy $146-148^\circ$, przedstawia bezbarwne igiełki lub tabliczki; jest to ciało gorzkie, istniejące w 2 odmianach: odmiana druga topi się przy $115-116^\circ$.

Dwufenylhydrazon glukozy $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5 : \text{N} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ topi się przy $162-163^\circ$, jest związkiem dla dekstrozy charakterystycznym; z roztworu alkoholowego ciało to strąca się eterem.

Fenylglukozazon $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_4$ powstaje przy odpowiednim ogrzewaniu glukozy z fenylhydrazyną:

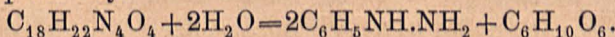


Podany poprzednio fenylhydrazon glukozy, ogrzewany z nadmiarem fenylhydrazyny, również przechodzi dalej w fenylglukozazon:



Ten sam fenylglukozazon powstaje również z *d*-mannozy i z *d*-fruktozy. Jest to ciało krystaliczne, lewoskrętne, topiące

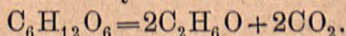
się między 205—210°. Fenyłhydrazon pod działaniem mocnego HCl rozpada się:



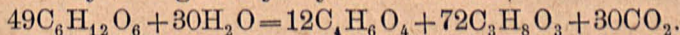
Ciało $C_6H_{10}O_6$ nosi nazwę *glukozonu* i posiada budowę:
 $CH_2OH.CHOH.CHOH.CHOH.CO.CO$.

Można je uważać za aldehyd *d*-fruktozy; wskazuje ono zatem na możliwość przeprowadzenia glukozy w *d*-fruktozę lub wogóle aldoz w ketozy. Glukoza czyli dekstroza daje niektóre sole np. $C_6H_{11}O_6K$, $C_6H_{11}O_6Na$, $C_6H_{12}O_6.CaO$, $C_6H_{12}O_6.BaO$ itd., daje też i podwójne związki np. $C_6H_{12}O_6.KCl$, $C_6H_{12}O_6.NaCl$, $C_6H_{12}O_6.NaBr$ itd.

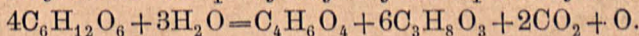
§. 19. Fermentacya dekstrozy. Dekstroza pod działaniem rozmaitych grzybków, jak: workowcowych, pączkujących, pleśniowcowych i grzybków rozdzielczych ulega fermentacyi alkoholowej t. j. rozkłada się na alkohol i bezwodnik węglowy:



Do grzybków pączkowcowych należą drożdże; zatem pod działaniem drożdży dekstroza daje alkohol. Kiedy względem różnych gatunków drożdży maltoza i sacharoza zachowują się rozmaicie, to dekstroza, o ile to jest zbadaniem, fermentuje ze wszystkimi gatunkami drożdży, wogóle ze wszystkimi *sacharomycetami*. Ze 100 cz. dekstrozy *Pasteur* otrzymał: 48,3 cz. C_2H_5OH + 46,4 cz. CO_2 + 2,5—3,6 cz. $C_3H_5(OH)_3$ + 0,4—0,7 cz. $C_4H_6O_4$ + 1,3 cz. tłuszczu, celulozy i innych ciał, bliżej nie zbadanych; na tej podstawie *Pasteur* powstawanie produktów ubocznych z glukozy wyraża wzorem;



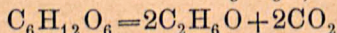
Monoyer rozkład powyższy wyraża prostszym wzorem:



Jednakowoż późniejsze badania wykazały, że ilość produktów ubocznych, powstających przy fermentacyi, nie jest stałą, zależy ona od wielu warunków, zatem o ujmowaniu ich równaniami mowy być nie może; również wykazano, że prócz przytoczonych ciał, powstają przy fermentacyi inne jeszcze ciała i to o dość znacznej różnorodności; ciała te w gorzelnictwie noszą nazwę *niedogonu*. Niedogon jest bardzo złożony: zawiera on rozmaite alkohole, kwasy, etery, aldehydy, ketony, węglowodory, a nawet i zasady. W niedogonie, prócz zwy-

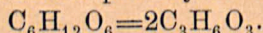
klejszych składników, wykrywano np. furfuroł, kwas stea-
rowy, palmitynowy, olejowy, terpeny, pochodne pyrazynu
 $C_4H_4N_2$ itd. Rozmaitość ciał niedogonowych wskazuje, że pro-
ces fermentacyi, jako proces wogóle biologiczny, związany
z rozwojem drożdży, jest procesem złożonym i zawilym: je-
dne ciała niedogonu mogą pochodzić z rozkładu cukru, drugie
wprost z ciała drożdżowego, trzecie wreszcie są rezultatem
reakcyj, jakim niewątpliwie sprzyjają drożdże.

Przy fermentacyi dekstrozy wydziela się ciepło już to
wskutek chemicznego rozkładu, już wskutek rozpuszczania
się alkoholu i CO_2 w wodzie; niewątpliwie też część ciepła
wydziela się wskutek procesów biologicznych, towarzyszących
rozwojowi i rozmnażaniu się drożdży. Wskutek wydzielania
się ciepła przy fermentacyi podnosi się temperatura ferment-
ującego płynu o 4–6°, niekiedy o 12–15°, a nawet może
się podnieść o 20°C. *Berthelot* znajduje, że przy rozkładzie:



wydziela się +29 *Kal.*; *Stohmann* daje liczbę +12,7 *Kal.*; a zaś
Ostwald aż +42,9 *Kal.* Jakkolwiek wskazówki te nie są zgo-
dne, to jednak jest faktem, że rozkład powyższy jest zjawis-
kiem egzotermicznym.

Dekstroza pod działaniem *bac. acidi lactici* ulega ferment-
acyi mlekowej, t. j. rozszczepia się na kwas mlekowy



Również i ta fermentacya, zależnie od warunków, może
przebiegać stosunkowo czysto lub z wytwarzaniem produk-
tów ubocznych, jak: kwas mrówkowy, octowy, masłowy itd.
A. Meyer ze 100 cz. dekstrozy otrzymał 83,9% kwasu mleko-
wego, 3,3% produktów ubocznych badanych, a 12,8% produk-
tów nie badanych bliżej. Fermentację mlekową wywołuje grzy-
bek *Lindner'a pediococcus acidi lactici*; do fermentów mleko-
wych zaliczają się grzybki: *Hueppe'a*, *Pasteur'a*, *Zopf'a*, *Peters'a*,
Grottenfelt'a itd. Powstający pod działaniem tych organizmów
kwas mlekowy najczęściej jest optycznie nieczynnym kwasem
etylidenomlekowym $CH_3.CHOH.CO_2H$, często zaś prawoskrę-
tnym kwasem paramlekowym. *Bac. acidi paralactici*, badany
przez *Maly'ego*, *Nenckiego* i *Sieber'a* daje właśnie kwas pra-
woskrętny; w końcu *Schardinger* w wodzie studziennej zna-
lazł *bac. acidi laevolactici*, który z dekstrozy wytwarza głównie

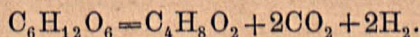
kwask lewoskrętny. Na dojrzałych gruszkach taki sam organizm znalazł *Tate*. Mięszanina równych ilości kwasu prawo i lewoskrętnego daje kwas optycznie nieczynny, etylideno-mlekowy.

Rozmaite gatunki *vibrionów* tworzą z dekstrozy różne odmiany kwasu mlekowego np.: *v. aquatilis*, *v. berlinensis*, β -*v. Bonhoff* dają nieczynny optycznie kwas mlekowy; *v. Denecke*, α -*v. Bonhoff* dają prawoskrętny kw. mlekowy; wreszcie *v. Koch*, *v. Finkler-Prior*, *v. Miecznikow*, *v. Weibel*, *v. Danubicus*, *v. Dunbar*, *v. Wernicke* dają lewoskrętny kw. mlekowy. *Kayser* twierdzi, że ten sam organizm, zależnie od warunków życia, może wytworzyć już to prawy, już lewy kwas mlekowy.

Większa ilość wytworzonego kwasu mlekowego szkodzi organizmom, które ten kwas wytwarzają — zatem dla dalszego powodzenia fermentacji mlekowej trzeba kwas zobojętniać węglanami. Małe ilości kwasów mineralnych np. HCl, SO₄H₂, FlH szkodzą fermentom mlekowym, nie szkodzą jednak jeszcze drożdżom. Na tej podstawie *Effront* poleca użycie w gorzelnictwie FlH lub fluorków, które w rozcieńczonych roztworach dysocjują na wolny FlH i zabójczo na obce organizmy działają, a nie szkodzą jeszcze drożdżom.

Nietylko wymienione, lecz cały szereg innych organizmów rozkłada dekstrozę i wytwarza kwas mlekowy np. *bac. caucasicus*, *bac. subtilis*, *bac. strumitis*, *micrococcus prodigiosus*, *m. pyogenes aureus* itd.

Dekstroza pod działaniem specjalnych organizmów, pewnych grzybków rozdzielczych, najczęściej występujących w naturze razem z fermentami mlekowymi, ulega fermentacji masłowej, przyczem główny rozkład dekstrozy można wyrazić równaniem:



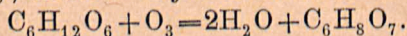
I w tym razie powstaje cały szereg produktów ubocznych: alkohol, alkohol butylowy, kw. mlekowy, mrówkowy, octowy, propionowy, kapronowy, kaprynowy, bursztynowy itd. Jeżeli nawet dekstrozę, ulegającą już fermentacji mlekowej, zadać CO³Ca lub CO³Na² i trzymać dłużej przy 30—40° wtedy fermentacja mlekowa przechodzi w fermentację masłową. Kwas masłowy przy fermentacji masłowej jest głównym produktem. Sama fermentacja masłowa jest dotąd mało zbadaną.

Ferment masłowy, odkryty przez *Pasteur'a*, według *Prażmowskiego* jest grzybkciem: *clostridium butyricum*; inni oznaczają go nazwami: *bac. amylobacter*, *b. granulobacter*, *b. saccharobutyricum*, *bac. butylicus*, chociaż zdaje się, że jest to jeden i ten sam organizm. Ferment ten działa w granicach 25—50°; najlepszą dla niego temperaturą jest 35—40°; przy 58—59° zostaje on on zabijany, przy 47° już się nie rozmnaża.

Inne organizmy jak: *bac. subtilis*, *bac. termo* również z dekstrozy tworzą kwas masłowy, prócz produktów ubocznych.

Pasteur również pierwszy zauważył na dekstrozie fermentację śluzową, wywoływaną przez *micrococcus viscosus*. Produktami rozkładu dekstrozy przez ten organizm są: gazy, mannit i śluz, który raz charakteryzują jako celulozę, drugi raz jako dekstrynę lub jako śluz zbliżony do śluzu roślinnego. Głównym składnikiem śluzu według *Scheiblera* jest dekstran $C_6H_{10}O_5$, okazujący bardzo znaczną skręcalność $\alpha_j = +223^\circ$, $\alpha_D = +200,5^\circ$; przy dłuższem ogrzewaniu dekstranu z kwasami ulega on hydrolizie, tworząc dekstrozę. Dekstran nie ulega dializie i przy osmozie melasy często gromadzi się w takich ilościach, że znajdujemy pozorny współczynnik czystości nawet nad 112°.

Dekstroza pod działaniem niektórych organizmów ulega też procesom utleniania np. *micrococcus oblongus*, *bacillus aceti*, *bacterium xylinum* tworzy z niej kwas glukonowy $C_6H_{12}O_7$, inny *micrococcus* daje kwas oksyglukonowy $C_6H_{12}O_8$; *bact. aceti*, *bact. pasteurianum*, tworzy kwas octowy; *monilia albicans*, *bac. suaveolens* tworzą aldehyd; *aspergillus niger*, *sclerotium sclerotiorum*, *bac. oxalaticus*, *saccharom. Hansenii* tworzą kwas szczawowy; *citromyces pfefferianus*, *citr. glaber* tworzą z dekstrozy kwas cytrynowy, może w myśl równania:



Pod działaniem innych organizmów, zależnie od warunków ich działania, ulega dekstroza najrozmaitszym przemianom, daje cały szereg najrozmaitszych produktów rozkładu.

Głównejsze własności lewulozy lub *d*-fruktozy.

§. 20. Występowanie lewulozy. Lewuloza jest często składnikiem innych ciał cukrowych i przy ich hydrolizie się odszczepia, zatem może być wydzieloną z produktów hydrolizy. Lewuloza w roślinach jest dość rozpowszechnioną i najczęściej występuje wspólnie z dekstrozą, lecz w stosunkach zmiennych, dowolnych, tak, że nie można uważać lewulozy za produkt hydrolizy sacharozy, a to tembardziej, że często lewulozie towarzyszy nie dekstroza, lecz inne ciało cukrowe, a z drugiej strony są znane wypadki, gdzie lewuloza występuje prawie wyłącznie w roślinach, a w wielu bardzo razach ilość lewulozy przeważa nad ilością dekstrozy.

Podobnie jak dekstroza występuje w roślinach w postaci glukozydów, tak też rośliny zawierają często w sobie specjalne związki chemiczne, przez rozkład których otrzymuje się lewulozę. Do takich związków należą np.: inulin, heliantenina, fleina, synantryna, graminina, iryzyna, triticyna, scyllina itd. Związki te rozmaitego i często dość zawilego składu, same przez się skracają płaszczyznę światła spolaryzowanego na lewo, ulegają hydrolizie — a rezultatem hydrolizy jest mniejsza lub większa ilość lewulozy w stosunku do wziętego związku. Nawet w produktach zwierzęcych istnieje lewuloza: zawiera ją miód, często występuje w moczu. Miód zwykły zawiera 45—50% lewulozy, a miód z eucalyptusa ma jej mieć 60—62%.

§. 21. Otrzymywanie lewulozy. Sacharoza poddana hydrolizie, ulega rozkładowi na dekstrozę i lewulozę: powstają równe części obu tych cukrów; a mieszanina równych części dekstrozy i lewulozy nosi nazwę cukru *przemienionego* lub cukru *zinwertowanego*. Zatem cukier przemieniony, resp. sacharoza może być użytą do otrzymania lewulozy. W tym celu można użyć następującego sposobu: inwertuje się 700 gr sacharozy w roztworze 10% przez 12-godzinne ogrzewanie z 14^{cc} HCl do 60°; roztwór oziębia się do —5°, dodaje na każdych 10 gr wziętej sacharozy 6 gr przesianego, delikatnego, świeżo-otrzymanego z marmuru, wapna gaszonego, mięsza przez 2¹/₂

minuty dokładnie i filtruje przez filtr oziębiany do innego naczynia. Mleczna, mętna z początku masa, wydziela na zimno jedwabiste igielki lewulozanu wapniowego, który po 24 godzinach oddziela się od ługu najlepiej przy pomocy wirówki ręcznej, wymywa wodą, oziębioną lodem i centrifuguje do sucha; lewulozan wapniowy zarabia się wodą o 20—25° i zwolna rozkłada $C_2O_4H_2$; nadmiar $C_2O_4H_2$ dokładnie zobojętnia marmurem mialkim i filtruje; filtrat poddaje się stężaniu w próżniowarze przy możliwie niskiej temperaturze, albo poddaje się wymrażaniu w mieszaninie oziębiającej; ślady zostającego szczawianu wapniowego oddziela się alkoholem. Dalsze stężanie i czyszczenie lewulozy uskutecznia się alkoholem lub mieszaniną alkoholu + eteru. *Dubrunfaut* proponuje cukier przemieniony fermentować do połowy i dopiero resztę, składającą się przeważnie z lewulozy, znacznie trudniej fermentującej, przerabiać podanym sposobem. W każdym razie podany wyżej i inne sposoby wydzielenia lewulozy z cukru przemienionego są dość mozolne i niełatwo do celu prowadzą.

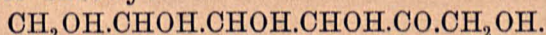
Dubrunfaut podał sposób otrzymywania lewulozy z inulinu: 1 cz. możliwie czystego inulinu poddaje on działaniu na kąpieli wodnej 5—6 cz. $\frac{1}{2}$ —1% -go SO_4H_2 tak długo, aż alkohol w próbce roztworu przestanie dawać męt; roztwór ostrożnie zobojętnia CO^3Ba , filtruje; filtrat odbarwia węglem zwierzęcym i odparowuje ostrożnie. Gęsty syrop, zadany kryształkami czystej lewulozy, z czasem skryształizowuje; kryształy można wymyć mieszaniną alkoholu + eteru.

Düll ogrzewa 10% -wy roztwór inulinu z 0,5% -ym na objętość $C_2O_4H_2$ przez 1 godzinę na wrzącej kąpieli wodnej, nasycza na gorąco $CaCO^3$, filtruje i filtrat stęży ostrożnie na kąpieli wodnej, wodę ruguje przez stopniowe dodawanie 95% alkoholu, syrop wyciąga 95° alkoholem i do otrzymanego roztworu, zawierającego około 30% lewulozy, nasyconego przy 25—30° dodaje minimalny nadmiar alkoholu absolutnego; daje opasć osadowi, a zlany klarowny roztwór miesza z gotowymi kryształami lewulozy; cała masa z czasem zakryształizowuje w igielki, które się oddziela od syropu, przemywa mieszaniną alkoholu absolutnego z eterem i suszy w próżni.

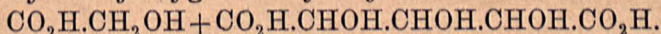
Wohl-Ost podają taki przepis otrzymania lewulozy: ogrzewają 100 gr inulinu o 1% popiołu z 250 gr H_2O i 0,5 gr HCl

przez 30 minut na wrzącej kąpeli wodnej, zubożniają 1,5 gr CO_3Na_2 , zgęszczają na kąpeli wodnej przy 60° , a w końcu nad SO_4H_2 na tęgi syrop, który następnie wyciągają absolutnym alkoholem i zostawiają na 24 godzin stania; do odlanego, klarownego roztworu rzucają kryształki gotowej lewulozy; w ciągu 3 dni płyn wydziela w kryształach prawie całkowitą ilość lewulozy, którą przez jednorazowe przekryształizowanie otrzymuje się w stanie zupełnej czystości.

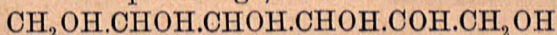
§. 22. Wzór i synteza lewulozy. *Dubrunfaut* nadał lewulozie wzór $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, a późniejsze liczne badania stwierdziły nie tylko ten wzór, lecz oznaczyły nawet wielkości cząsteczki lewulozy. Lewuloza okazuje cechy ketozy, przeto *Kiliani* nadał jej wzór budowy:



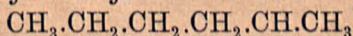
Wzór ketonowy wypływa z zachowania się lewulozy przy utlenieniu HgO wobec $\text{Ba}(\text{OH})_2$; powstaje w tym razie kwas glikolowy i trójkwasoglutaryny t. j.:



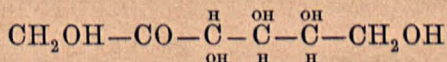
Dalszy dowód ketozowej natury lewulozy daje reakcja cyanhydrynowa, ma ona bowiem prowadzić i rzeczywiście prowadzi do kwasu heptonowego, składu:



gdyż pod działaniem JH przy wyższych temperaturach wszystkie grupy OH zostają podstawione przez H i otrzymuje się kwas metylo-*n*-butyloctowy:



E. Fischer konfigurację lewulozy wyraża wzorem następującym:



Synteza lewulozy wykonaną została w następujący sposób: pod działaniem fenylhydrazyny na syntetycznie otrzymaną *d*-mannozę lub *d*-glukozę powstaje *d*-fenylglukozazon, a ten związek daje się przeprowadzić w *d*-glukozon i izoglukozamin; te zaś oba ciała *d*-glukozon i izoglukozamin przechodzą w *d*-fruktozę t. j. lewulozę.

§. 23. Fizyczne własności lewulozy. Lewuloza bezwodna krystalizuje w igiełki rombiczne, topiące się przy 95–105°, posiadające $d_{17,5^\circ} = 1,6691$; wodna posiada wzór $= 2C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O$ krystalizuje w długie, białe igły. Rozpuszcza się łatwo w wodzie, w alkoholu i glicerynie; trudno rozpuszczalna w alkoholu absolutnym na zimnie; na ciepło dość obficie rozpuszcza się w alkoholu zwykłym i metylowym; rozpuszcza się w mieszaninie alkoholu z eterem i tem się różni od innych ciał cukrowych.

Pomiędzy procentem bezwodnej lewulozy i ciężarem właściwym znalazł *H. Ost* następującą zależność:

%	d_4^{20}	%	d_4^{20}
1,0324	1,0049	8,9724	1,0341
1,9949	1,0062	9,8195	1,0379
2,0263	1,0063	10,5199	1,0405
4,9395	1,0177	18,5161	1,0748
4,9575	1,0178	20,2638	1,0821
4,9710	1,0178	29,7995	1,1263
7,8051	1,0295	30,1157	1,1279

Hönig i *Jesser* dla roztworów czystej bezwodnej lewulozy, okazującej przy 17,5° $d = 1,6691$, przy 17,5° C otrzymał liczby:

%	$d = 17,5^\circ$	%	$d = 17,5^\circ$
6	1,02150	16	1,06503
7	1,02575	17	1,06950
8	1,03012	18	1,07380
9	1,03447	19	1,07825
10	1,03870	20	1,08253
11	1,04303	21	1,08700
12	1,04747	22	1,09137
13	1,05175	23	1,09588
14	1,05620	24	1,10030
15	1,06053	25	1,10488

Ciepło spalania lewulozy przy stałej objętości wynosi na 1 gram 3755 *kal.*, a na 1 *gr* cząsteczkę 675,9 *Kal.*; przy stałym ciśnieniu = 675,9 *Kal.* na 1 *gr* cząsteczkę. Ciepło powstawania = 302,1 *Kal.*

Lewuloza skręca płaszczyznę światła spolaryzowanego na lewo; stopień skręcenia zależy od rozmaitych warunków; zmniejsza się on z podniesieniem temperatury, zmienia się z czasem przygotowania roztworów wodnych; lewuloza daje zjawiska multirotacyi.

Hönig i *Jesser* zależność wpływu temperatury na skręcalność ujmują wzorami:

$$\text{przy } p=9 \quad [\alpha]_D^t = -103,92 + 0,671t \text{ dla } t=13-40^\circ$$

$$p=23,5 \quad [\alpha]_D^t = -107,65 + 0,692t \text{ dla } t=9-45^\circ.$$

Dla wpływu zawartości wody q w roztworze, znajdują oni:

$$[\alpha]_D^{20} = -113,96 + 0,258q \text{ przy } q=60-95\%$$

z czego wypada:

$$\begin{array}{cccccc} \text{dla } 100-q=p= & 5 & 10 & 20 & 30 & 40 \\ [\alpha]_D^{20} = & -89,42 & -90,72 & -93,30 & -95,88 & -98,47^\circ \end{array}$$

Doświadczenia *Jungfleischa* i *Grimberta*, uwzględniające stężenie roztworu i temperaturę, dały liczby:

$c=9,75$		$c=48,75$		$t=17^\circ$	
t	$[\alpha]_D$	t	$[\alpha]_D$	c	$[\alpha]_D$
7°	-97,31	0°	-105,76	9,75	-91,55
17	-91,55	7	-102,20	19,5	-92,72
20	-89,90	16	-97,62	39,0	-95,30
		28	-90,39	48,75	-97,07
		40	-82,53		

Doświadczenia powyższe można ująć w ogólny wzór:

$$[\alpha]_D^t = -[101,38 - 0,56t + 0,108(c-10)].$$

H. Ost badał 15 różnych roztworów lewulozy, której wartość w wodzie zmieniała się od 1-30% i dla 20° znajduje wzór:

$$[\alpha]_D^{20} = -[91,90 + 0,111p].$$

Wszystkie dotychczasowe oznaczenia skręcalności światła spolaryzowanego przez lewulozę nie dają stałej zupełnie wartości; dla roztworów 10% zmienia się α od 90,2 do 93; a roztwór alkoholowy lewulozy daje zaledwie $\frac{2}{3}$ tej skręcalności, jaką się otrzymuje dla roztworów wodnych.

Świeżo przygotowane roztwory lewulozy okazują znacznie większą skręcalność w porównaniu z roztworami dawniejszymi — zatem występuje i przy lewulozie zjawisko *multi-*

rotacyi. I tak *Parcus* i *Tollens* przy $c=10$, $t=20^{\circ}$, otrzymują dla roztworu przed 6 minutami przygotowanego $[\alpha]_D = -104,0^{\circ}$, a dla roztworu po 25 minutach $[\alpha]_D = -92,3^{\circ}$, dla roztworu przed 1 godziną przygotowanego $[\alpha]_D = -92,1^{\circ}$. *Schulze* i *Tollens* znajdują, że przy $c=10$, $t=20^{\circ}$ początkowa skręcalność dla roztworu przed 15 min. przygotowanego wynosi $[\alpha]_D = 92,3^{\circ}$, końcowa zaś dla roztworu stojącego przez 20 godzin $[\alpha]_D = 90,9^{\circ}$. Badania *Jungfleischa* i *Grimberta* prowadzą do rezultatów:

$c=1,779$ $t=8^{\circ}$			$c=9,75$ $t=7^{\circ}$		
po 10 minutach	$[\alpha]_D = -106,02^{\circ}$		po 35 minutach	$[\alpha]_D = -97,33^{\circ}$	
" 20	" $[\alpha]_D = -99,32$		" 55	" $[\alpha]_D = -96,11$	
" 45	" $[\alpha]_D = -93,83$		" 75	" $[\alpha]_D = -95,11$	
" 90	" $[\alpha]_D = -92,00$		" 105	" $[\alpha]_D = -94,77$	

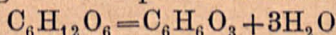
Wodne roztwory lewulozy przy ogrzewaniu okazują jeszcze dalsze zmniejszanie się skręcalności i dla uniknięcia tego zmniejszania się skręcalności potrzeba brać stałą temperaturę, nie wyższą nad 40° ; nowsze badania *H. Osta* nie wykazują jednak takiego wpływu temperatury na zmniejszanie się skręcalności.

Podobnie jak przy dekstrozie, tak i tu dodatek 0,1% NH_4OH znosi zjawiska multirotacyi i już po 5 minutach otrzymujemy końcową wartość skręcalności. Dodatek wapna zmniejsza skręcalność lewulozy np.: roztwór, dający pierwotnie $\alpha = 106^{\circ}$, po dodaniu 0,64 gr $\text{Ca}(\text{OH})_2$ wykazuje tylko -63° . W innym razie, zamiast $[\alpha]_D = -92,63^{\circ}$ otrzymano tylko $-50,03^{\circ}$. Kwasy wpływają na zmianę skręcalności lewulozy w sposób dość rozmaity, zależnie od ich stężenia, co wykazują badania wielu chemików. Obliczając ilość lewulozy z cukru przemienionego, można otrzymać różne rezultaty, zależnie od tego, z jaką ilością kwasów i jak długo invertowano sacharozę na cukier przemieniony. Sama lewuloza, ogrzewana z kwasami, daje skręcalność, spadającą nawet do -80° .

Niektóre związki lewulozy np. z aniliną okazują prawie dwa razy większą skręcalność od skręcalności czystej lewulozy.

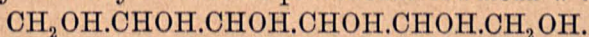
§. 24. Chemiczne własności lewulozy. Lewuloza przy ogrzewaniu do $140-160^{\circ}$ traci wodę i daje *lewulozan*, nie posiadający skręcalności, a redukujący płyn *Fehling'a* (1 gr = 0,5369 gr Cu). Lewulozan niekiedy posiada odmienne własno-

ści, raz bywa prawoskrętnym, drugi raz optycznie nieczynnym i nie redukuje płynu *Fehling*'a. Same roztwory lewulozy przez długie ogrzewanie ulegają głębszym zmianom, mianowicie stają się optycznie nieczynnymi, a następnie nawet prawoskrętnymi; przy ogrzewaniu pod ciśnieniem następuje rozkład:

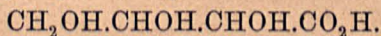


powstaje w tym razie oksymetylofurfurol, w postaci oleju mocno redukującego sole miedziowe. Olej ten, trzymany przez dłuższy czas nad SO_4H_2 , przechodzi w ciało stałe, topiące się przy 115° , dające hydrazon $C_{12}H_{22}N_2O_2$, topiący się przy 138° .

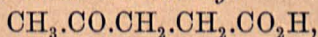
Przy redukcji wodorem przechodzi lewuloza w *d*-mannit:



Przy zmienionych nieco warunkach redukcji powstaje, prócz *d*-mannitu, jeszcze i *d*-sorbit i to prawie w równych ilościach z mannitem. Przy utlenianiu daje lewuloza cały szereg różnych produktów; utleniana HgO i $Ba(OH)_2$, daje przeważnie kwas trójoksymsasłowy:

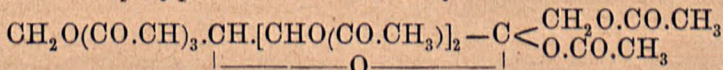


Alkaliczne roztwory lewulozy na słońcu szybko się zmieniają, powstaje większa ilość do 50% lewoskrętnego kwasu mlekowego, gdy dekstroza w tych samych warunkach daje kwas mlekowy prawoskrętny. Przy działaniu kwasów na lewulozę ulega ona gruntownemu rozkładowi, a między produktami rozkładu występuje kwas *lewulinowy*:



dający znów ze swej strony w pewnych warunkach α , β -laktone kwasu angelikowego.

Przy acetylowaniu daje lewuloza ciało $C_6H_7(CO.CH_3)_5O_6$, które już przy reakcyach nie wykazuje natury ketonowej. Ciało temu przypisać można budowę:



Ciało to otrzymuje się w postaci żywicy ciągliwej; w roztworze chloroformowym skreca słabo płaszczyznę światła spolaryzowanego na prawo.

Anilid lewulozy: $CH_2OH.[CHOH]_3.C \begin{matrix} \swarrow CH_2OH \\ \searrow N.C_6H_5 \end{matrix}$ przedstawia ciało tablicowate lub igielkowate, topiące się przy 147° ; skrę-

cające w roztworze alkoholowym *mocno* na lewo. Dla roztworów w 90% alkoholu otrzymano wartości:

$$\begin{array}{ll} \text{przy } p=0,7119 & \alpha_D = -215,7^\circ \\ p=1,0437 & \alpha_D = -194,3^\circ \\ p=2,0159 & \alpha_D = -185,5^\circ. \end{array}$$

W roztworze w alkoholu CH_3OH otrzymano dla
 $p=1,4362 \quad \alpha_D = -181,1^\circ$.

Oksym lewulozy: $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_6\text{N}$ otrzymuje się dość trudno; przedstawia białe kryształy, topiące się przy 118° ; jest ciałem lewoskrętnym, redukującym na ciepło amoniakalny roztwór soli srebrowych.

Hydrazon lewulozy: $\text{CH}_2\text{OH} \cdot (\text{CHOH})_3 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{OH} \\ \text{N.NH.C}_6\text{H}_5 \end{array}$ jest związkiem mało zbadanym i mało charakterystycznym.

Ozazon lewulozy: $\text{CH}_2\text{OH} \cdot (\text{CHOH})_3 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{CH}=\text{N.NH.C}_6\text{H}_5 \\ \text{N.NH.C}_6\text{H}_5 \end{array}$

strąca się już na zimno dość łatwo i okazuje się identycznym z ozazonem dekstrozy. Identyeczność obu ozazonów możliwą jest tylko wtedy, gdy w dekstrozie C_α , a w lewulozie końcowy C, po poprzednim wytworzeniu hydrazonu, reagować będą z fenylhydrazyną t. j. w obu razach reszta fenylhydrazynowa dołącza się do atomu węgla, związanego z karbonylem.

Lewuloza daje rodzaj soli, cukrzany np. $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_6\text{Na}$, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OK}$, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot 3\text{CaO}$, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \text{PbO}$ itd. Daje też ona i podwójne związki np.: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot 2\text{Pb}(\text{OH})_2$, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot 2\text{PbCl}_2$, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot 2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ itd. I te związki lewulozy nie są charakterystyczne i zresztą dość trudno się otrzymują.

§. 25. Fermentacja lewulozy. Lewuloza pod względem biologicznym zachowuje się zupełnie tak samo, jak i dekstroza. Pod działaniem czystych drożdży fermentuje ona łatwo i daje te same produkty rozkładu, co i dekstroza. Niektóre jednak gatunki grzybków drożdżowych, jak: *Sacch. membranaefaciens*, *Sacch. Vordermannii*, *Sacch. apiculatus* nie działają na lewulozę.

Drożdże piwne, drożdże winne rozkładają lewulozę wolniej i trudniej, niż dekstrozę — jednakowoż dają te same produkty i w tych samych stosunkach, co przy dekstrozie. *Jodlbauer* podaje, że mieszanina równych części dekstrozy i lewulozy wymaga do zupełnego przefermentowania dwa razy dłuższego czasu, niż czysta dekstroza.

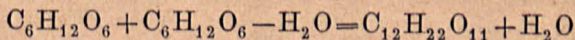
Inne organizmy np. *Sclerotia Fuckeliana*, *Monilia albicans*, *Mon. javanica*, *Bacillus orthobutylicus*, *Leuconostoc mesenteroides* fermentują lewulozę tak dokładnie i całkowicie, jak i dekstrozę. Za to znów *Bacterium aceti*, *Bacterium xylinum* rozwijają się w roztworach lewulozy, lecz nie fermentują jej.

Prócz zwykłej lewulozy czyli *d*-fruktozy, znane są: *l*-lewuloza, lub *l*-fruktoza, nie ulegająca działaniu zwykłych drożdży; dalej znaną jest *i*-fruktoza albo *i*-lewuloza = α -akrozje.

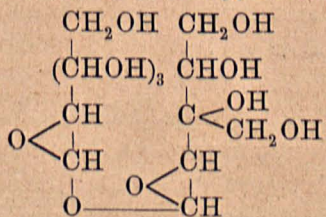
Własności sacharozy.

§. 26. Wzór i budowa sacharozy. Po analitycznych badaniach *Gay-Lussac'a*, *Thenard'a*, *Berzelius'a*, *Dumas'a* i *Peligot'a* ostatecznie wzór sacharozy ustalił w 1834 r. *Liebig*. Wielkość cząsteczki sacharozy $C_{12}H_{22}O_{11} = 342$ stwierdzono badaniami: obniżen temperatury zmrzania roztworów cukrowych podniesien temperatury wrzenia tych roztworów, mierzaniem ciśnien osmotycznych, oznaczeniem współczynników izotonicznych dla roztworów cukrowych.

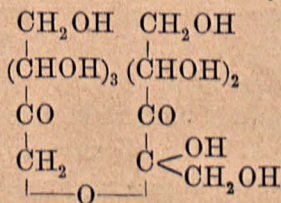
Wzór $C_{12}H_{22}O_{11}$, porównany z wzorem $C_6H_{12}O_6$, wskazuje, że sacharoza może być rozpatrywana jako cukier, powstały według równania:



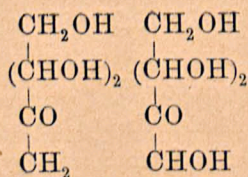
t. j. dwie cząsteczki monozy tracą 1 cz. H_2O i dają biozę. Zarówno synteza sacharozy, dokonana przez *Leona Marchlewskiego*, jak niemniej i dalsze własności sacharozy stwierdzają, iż istotnie jest ona biozą, rozkładającą się na dwie różne monozy, w tym razie heksozy $C_6H_{12}O_6$: dekstrozę i lewulozę, albo glukozę i fruktozę. Budowa jednak sacharozy nie jest jeszcze dostatecznie wyjaśnioną; sacharozie nadawane są wzory:



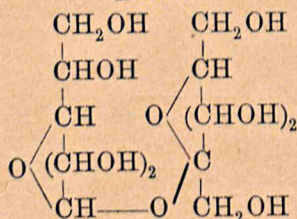
Fittig



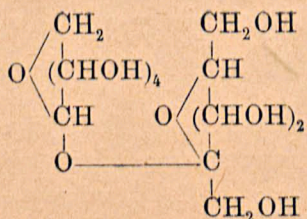
Zincke



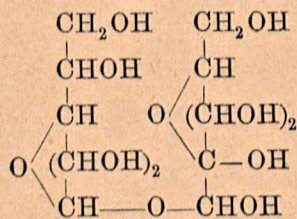
Zincke



Fischer, Scheibler & Mittelmeier



Tollens



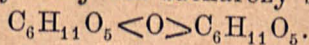
A. Wohl.

Wzory te częściowo zgodne są z niektórymi własnościami sacharozy, z niektórymi jednak są sprzeczne. Wzór *Wohla* przyjmuje 9HO, gdy tymczasem są znane co najwyżej ośmiopodstawione pochodne sacharozy. Na podstawie faktów, że sacharoza nie redukuje płynu *Fehling*'a, że jest dość obojętną na działanie alkaliów, soli srebrnych itd. *Tollens* przyjmuje taki wzór, w którym brak atomów węgla jednocześnie połączonych z O i HO; podobną też budowę sacharozy przyjmuje: *Fischer, Scheibler* i *Mittelmeier*. Wzór *Wohl*'a zapatrywaniem *Tollens*'a nie odpowiada; ma on jednakowoż posiadać tę zaletę przed innymi, że zawiera grupę —O.C.OH, której hydroksyl w czasie inwersji ma być punktem zaczepnym. Również i budowa cukrzanów nie jest dość wyjaśniona i nie daje ona żadnego prawie poglądu na budowę sacharozy: jedni chemicy uważają je za produkty addycyjne, drudzy za luźne alkoholowe połączenia, wreszcie inni za produkty podstawienia

n. p. $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \cdot \text{CaO}$, $\text{C}_{12}\text{H}_{21}(\text{CaOH})\text{O}_{11}$, $\text{C}_{12}\text{H}_{20}(\text{CaOH})_2\text{O}_{11}$, $\text{C}_{12}\text{H}_{19}(\text{CaOH})_3\text{O}_{11}$ itd.

W każdym razie wzory sacharozy, zgodnie z jej własnościami nie wykazują grup aldehydowych —COH; sacharoza nie redukuje płynu *Fehling*'a, pod działaniem KOH nie brunatnieje, z fenylhydrazyną nie tworzy ozazonu, nie łączy się z CNH, nie posiada już charakteru wogóle monoz — zatem

nie zawiera karbonylu, zatem wzory *Zincke* są nieprawdopodobne; owszem trzeba przyjąć, że dwie monozy, łącząc się na sacharozę, reagują swemi *dwoma* grupami karbonyłowemi. Używając na podobne połączenie się dwóch monoz karbonyłami znaku: $\langle O \rangle$ otrzymamy dla sacharozy skrócony wzór:



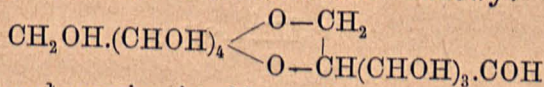
Lub jeszcze, oznaczając resztę $C_6H_{11}O_5$ przez R, otrzymamy wzór prosty:



Mniej pewnym jest wzór, podawany wogóle dla bioz przez *V. Meyer'a* i *P. Jacobson'a*:



który może prowadzić do błędnego tłumaczenia wiązania się dwóch monoz za pośrednictwem trzech atomów tlenu, gdy tymczasem przez odjęcie 1 cz. H_2O możliwe jest tylko jedno wiązanie reszt monozowych za pośrednictwem atomu tlenu, co zresztą uwzględniają wszystkie przytoczone wzory budowy sacharozy. Zresztą poprzednio dla laktozy, maltozy i izomaltozy przyjmują *Meyer* i *Jacobson* wzór budowy:



Przy połączeniu się aldozy i ketozy na sacharozę zanika charakter i aldehydowy i ketonowy, a zanikanie tych własności dobrze tłumaczy wzór *Fischera*, podany dla sacharozy. Przez zaatakowanie tlenu aldehydowego i ketonowego w monozach musi się odbyć przegrupowanie napięć powinowactwa, a to znów przegrupowanie oddziaływa na hydroksyle aż 4 atomu węgla, albo węgla γ , 2H tych atomów węgla z różnych monoz z 1 atomem tlenu zaatakowanego monozy oddzielają H_2O , przez co wolne powinowactwa węgla i tlenu muszą się z sobą łączyć, zobojętniać. Wiązanie 1 i 4 atomu C za pośrednictwem O w tej samej cząsteczce monozy tłumaczy się analogią monoz z glukozydami, faktem, że ciała z grupą $R-CHOH-CO-$ nie tworzą glukozydów, a zatem i hydroksyl sąsiedniego z grupą CO węgla α w reakcyę nie wchodzi, powstawaniem laktonów, gdzie HO węgla γ —głównie reaguje z COOH. Tym faktem odpowiadają nowsze wzory bu-

dowy sacharozy, nie uwzględniają zaś ich wzory *Fittig'a* i *Zincke'go*.

§. 27. Fizyczne własności sacharozy. Podajemy tu najważniejsze tylko własności sacharozy. Sacharoza przedstawia ciało krystaliczne o wybitnym, dość złożonym charakterze kryształów systemu monoklinicznego z zmiennymi i różnymi ścieciami krawędzi i kątów; w obecności niektórych ciał np. rafinozy postać krystaliczna sacharozy się zmienia; kryształy stają się więcej ostre. Ciężar właściwy krystalicznej sacharozy podawany jest na $d_{15} = 1,5800 - 1,5951$; ciężar właściwy cukru sproszkowanego $= 1,6100$.

Przy rozpuszczaniu sacharozy w wodzie następuje *zagęszczenie*. Oznaczając przez x procent rozpuszczonego cukru, zmianę objętości wyraża wzór *Scheibler'a*:

$$v = 0,0273731x - 0,000114939x^2 - 0,00000158792x^3.$$

Maximum zagęszczenia jest przy $x = 55,423\%$, wtedy $v = 0,893708$.

Przy pomocy liczb zagęszczenia c można wyrazić zależność między procentową zawartością p , lub stopniami *Ballinga* i *Brixa*, oraz ciężarami właściwymi s roztworów cukrowych według wzorów *Ziegler'a*:

$$p = 279,25 \frac{s-1}{s} - 2,79c$$

$$s = \frac{27925}{279,25(100-c) - 100p}$$

Rozpuszczalność sacharozy w wodzie w zależności od temperatury $= x^0$, wyraża *Herzfeld* wzorem:

$$y = 64,1835 + 0,13477x + 0,0005307x^2.$$

1. Współczynnik dyfuzyjny słabych roztworów cukrowych oblicza *Hoppe-Seyler* na $k = 0,42$, *Riecke* na $k = 0,32$ przyczem średnia droga cząsteczki sacharozy wynosi $l = 0,077 \times 10^{-8}$, *Stefan* z doświadczeń *Grahama* oblicza $k = 0,319 - 0,544$. Zależność tych współczynników od stężenia nie da się prostym wzorem wyrazić. Z współczynników k oblicza *Nernst* siłę K , jaką trzeba wyrzucić na gram-cząsteczkę ciała, znajdującego się w roztworze, by cząsteczka ta poruszała się z szybkością 1 cm na sekundę:

cukier	$t = 10$	$k = 0,312$	$K \times 10^9 = 6,7$
karmel	$= 10$	$= 0,047$	$= 44,0$

albumin	=13	=0,063	=33,0
kw. garbnikowy	=10	=0,101	=20,0
gumma	=10	=0,130	=16,0

Wartość $K \times 10^9$ podaje ciężary w kilogramach; wskazuje ona, że tarcie wewnętrzne jest bardzo znaczne.

2. Ciśnienie osmotyczne sacharozy p przy stałej temperaturze jest proporcjonalne do stężenia roztworu c . *Pfeffer* otrzymał rezultaty:

$c = 1$	2	2,74	4	6%
$p = 53,5$	101,6	151,8	208,2	307,5 <i>ct</i>
$\frac{p}{c} = 53,5$	50,8	55,4	52,1	51,3

Ciśnienia te są nadspodziewanie wielkie, gdyż dla roztworu 1% $p = 53,5 \text{ cm} = \frac{1}{15}$ atmosfery, a dla roztworu 6% $p = 307,5 = \frac{3}{8}$ atmosfery. Przy stałym stężeniu ciśnienia p są proporcjonalne do temperatury t . Dla $c=1$ otrzymano:

$t = 6,8^\circ$	13,2°	13,8°	14,2°	22°
$p = 50,5^\circ$	52,1°	52,2°	53,1°	54,8 <i>ct</i> .

To ciśnienie osmotyczne wyraża się wzorem

$$p_t = p_0(1 + 0,000367t),$$

który w zupełności zgadza się z bezpośrednimi pomiarami. Ciśnienie osmotyczne wyraża się też znanym dla gazów wzorem $pV = RT$, w którym T jest temperaturą absolutną $= 273^\circ$, R zaś stałą, niezależną od natury gazów $= 84700$, gdy waga gazu w *gr* równa się wadze cząsteczkowej gazu. Dla roztworu 1% sacharozy ciśnienie osmotyczne przy $0^\circ = 49,3 \text{ cm}$ słupa rtęciowego, przeto $p = 49,3 \times 13,59 = 671 \text{ gr}$ na 1 cm^2 ; ciężar cząsteczkowy $C_{12}H_{22}O_{11} = 342$, przeto 1% roztwór daje $v = 34200^\circ$, zkaąd $R = \frac{pv}{T} = \frac{671 \times 34200}{273} = 84200$, liczba zgodna ze stałą R dla gazów.

3. Dializa sacharozy t. j. zdolność jej przechodzenia przez przegrody była wielokrotnie porównywaną z dializą innych ciał. *Graham* otrzymał następujące liczby przy równych warunkach w jednostkę czasu:

69 cz. K_2SO_4 , 58 cz. $NaCl$, 27 cz. $MgSO_4$, 26 cz. $C_{12}H_{22}O_{11}$,
13 cz. gumy, 3 cz. białka.

Przy drugim doświadczeniu otrzymał on następujące rezultaty porównawcze:

HCl=1, NaCl=2,33, C₁₂H₂₂O₁₁=7, MgSO₄=7, karmel=48,
białko=49.

Musculus i *Meyer* okazali, że w przeciagu 24 g. z 5 gr ciał cukrowych dializuje się przy tych samych innych warunkach:

cukru gronowego=3,89 gr	sacharozy	=3,19
d-galaktozy =3,75	laktozy	=3,07
d-fruktozy =3,50	maltozy	=2,49

gdymczasem tylko 0,32 i 0,04 gr dwóch gatunków dekstryn. *Nägeli* dializował 100^{cc} 10,5% roztworu sacharozy w 400^{cc} wody przez pargamin i otrzymał liczby:

powierzchnia	czas	t°	przedializowało	w 1 godzinę przez 1 cm ² dializuje
46,5 cm ²	16 godz.	16°	4,1 gr	0,00551 gr
46,5 "	17 "	34°	5,4 "	0,00720 "
44,1 "	16 "	16°	3,8 "	0,00538 "
44,1 "	17 "	34°	5,3 "	0,00670 "

Zdolność dializy sacharozy w wysokim stopniu zależy od temperatury roztworu: 100^{cc} roztworu 10%-go względem 700^{cc} wody przy 16° daje w 16 godzinach =3,72 gr C₁₂H₂₂O₁₁ t. j. na 1 godzinę = $\frac{3,72}{16} = 0,2325$ gr; w drugim razie 100^{cc} roztworu 10%-go względem 700^{cc} wody przy 80° daje po 4 godzinach =5,28 gr C₁₂H₂₂O₁₁ t. j. na 1 godzinę = $\frac{5,28}{4} = 1,3200$ gr.

Ponieważ na rezultat dializy oddziaływa bardzo jakoś przegrody, przeto *Zott* wykonał porównawcze dializy dla sacharozy, NaCl, KCl i kw. garbnikowego i otrzymał następujące porównawcze rezultaty:

blonka złota	=1	1,5 ^{mm} glina β	=0,008
pęcherz świński	=0,77	12 ^{mm} piaskowiec	=0,001
pargamin	=0,50	4 ^{mm} drzewo sosnowe	=0,0025
2 ^{mm} skóra	=0,025	12 ^{mm} węgiel	=0,0007
2 ^{mm} papier maché	=0,02	4 ^{mm} drzewo klonowe	=0,0006
0,75 ^{mm} azbest	=0,012	6 ^{mm} marmur	=0,00015
3 ^{mm} korek	=0,009	blona kauczukowa	=0,0001
1,25 ^{mm} glina α	=0,013		

Już *Graham* dla najczęściej używanego przy dializie materiału — pargaminu otrzymał następujące rezultaty dla

1 czasu: 1 cz. gumy \cong 1,2 cz. karmelu \cong 7,5 cz. kw. garbnikowego \cong 52 cz. sacharozy \cong 67 cz. cukru gronowego \cong 87 cz. mannitu \cong 150 cz. alkoholu \cong 250 cz. NaCl.

4. Napięcie powierzchniowe. Stałą napięcia powierzchniowego lub stałą włoskowatości γ oznacza się z równania $h = \frac{2\gamma}{r \cdot s}$, w którym h oznacza podniesienie roztworu w rurce włoskowatej o promieniu r , a s oznacza ciężar właściwy roztworu; przy $r=1$ mamy $\frac{2\gamma}{s} = a^2$ i ten współczynnik właściwej kohezji zależy od temperatury i osiąga maximum przy punkcie topliwości ciała. *Musculus*, *Traube* wykazują, że wartość h przez obecność obcych ciał tak jest zmienioną znacznie, że z tych zmian można oznaczać ciężar właściwy i procentową zawartość odpowiednich roztworów z wielką dokładnością. Jednakowoż sacharoza *nie należy* do takich ciał, nie daje wybitnych różnic i tym sposobem badaną być nie może. Dla stałej, stopionej sacharozy *Quincke* znajduje wartość $a^2 = 8,53 \text{ mm}^2$ i $a = 2,99$.

Teorya włoskowatości przyjmuje, że prócz sił równoległych do powierzchni płynu, są siły, których kierunek jest prostopadłym do powierzchni, które zatem ściskają płyn. Ciśnienie, istniejące wewnątrz, obliczył *van der Waals* dla płynnego CO_2 na 2180 atmosfer, dla eteru na 1310–1410 atmosfer. *Fick* dla roztworu cukrowego ciśnienie to tak oblicza: 1% roztwór cukru daje według *Pfeffer*'a ciśnienie osmotyczne = 49,3 cm słupa rtęciowego; ciężary cząsteczkowe



zatem jednostka objętości jednoprocetowego roztworu cukru zawiera 1881 więcej cząsteczek wody, niż cząsteczek cukru, zatem parcyalne ciśnienie wody jest 1881 razy większe od ciśnienia parcyalnego cukru i całkowite ciśnienie wewnątrz roztworu = $1881 \times 49,3 \text{ cm}$ albo w zaokrągleniu = 928 m Hg \cong 1221 atmosfer.

5. Prężność pary roztworów cukrowych oznaczał *Wüllner* i otrzymał rezultaty:

t^0	s	v_{50}	v_{100}	v_{150}
20,2	30,13	1,49	2,68	3,97
40,1	55,20	2,38	4,66	6,58
51,6	99,58	3,86	7,23	11,29

t^0	s	v_{50}	v_{100}	v_{150}
61,5	159,50	5,93	11,96	18,49
73,1	266,29	8,88	16,99	26,67
80,4	360,49	11,85	24,05	37,85
90,9	543,72	16,43	34,14	51,85
100,9	784,83	23,76	40,79	79,85

Tu s oznacza prężność pary wodnej w mm Hg przy odpowiedniej temperaturze, v oznacza zmniejszenie tej prężności przez rozpuszczenie 50, 100, 150% cukru. Oznaczając zmniejszenie prężności, wywołane rozpuszczeniem 1 cz. $C_{12}H_{22}O_{11}$ w 100 cz. H_2O , przez A , a zaś temperaturę przez t^0 , z powyższych rezultatów oblicza się ogólny wzór:

$$A = 0,00074t - 0,00000012t^2.$$

Według teorii zmniejszenie prężności wzrasta proporcjonalnie z ilością rozpuszczonego cukru, lecz dla pewnego roztworu nie zależy ono od temperatury t. j. zmniejszenie prężności wynosi dla każdej temperatury ten sam ułamek prężności pary czystego płynu; jeżeli f i f' oznaczają prężność rozpuszczalnika i roztworu, p procentową zawartość rozpuszczonego ciała, wtedy $\frac{f-f'}{f} = p \cdot K$ i stała K przedstawia od-

powiednie zmniejszenie prężności pary dla $p=1$. Wzór ten jest zgodnym dla roztworów słabych, dla stężonych — nie. Jeżeli stałą K odnosić do wielkości cząsteczkowej M rozpuszczonego ciała, wtedy cząsteczkowe obniżenie prężności pary wyrazimy: $K = \frac{f-f'}{f \cdot p} \cdot M$; przyczem okazuje się, że wartość $\frac{f-f'}{f}$ nie zależy od temperatury, a gdy p nie jest zbyt wielkiem nie zależy ona i od p . Dla wodnego roztworu $C_{12}H_{22}O_{11}$, znaleziono $K=0,185$. Jeżeli M' oznacza ciężar cząsteczkowy rozpuszczalnika, wtedy $K : M' = 0,0105$ t. j. względne zmniejszenie prężności pary przez 1 cząsteczkę ciała, rozpuszczoną w 100 cząsteczkach rozpuszczalnika, jest stałym, pomimo, że K i M' są zmienne.

6. Własności kaloryczne. Przy przygotowaniu 5% roztworu cukru zauważono obniżenie temperatury $= 1,12^\circ C$, z czego oblicza się ciepło rozpuszczania sacharozy $= -0,766$ Cal. Dla roztworów 1 cząsteczki cukru w 400 resp. 100 cz. wody oblicza się ciepło rozpuszczania na $= -1,202$ resp. $= -1,130$ Cal.

Berthelot podaje, że ciepło to zmienia się ze zmianą temperatury; wynosi ono przy $13^{\circ}\text{C} = -0,79 \text{ Cal.}$ przy $31^{\circ} = 0 \text{ Cal.}$ przy $100^{\circ} = +3 \text{ Cal.}$ Przy rozcieńczaniu pewnych nasyconych roztworów cukru nie obniża się temperatura, lecz odwrotnie podnosi.

Ciepło właściwe krystalicznej sacharozy znajduje *Hess* z wzoru:

$$c = 0,2387 + 0,00173 t$$

Ciepło właściwe roztworów cukrowych prawie równa się sumie ciepła właściwego cukru i wody; z poniesieniem temperatury wzrasta nieco ciepło właściwe roztworu.

Ciepło topliwości L sacharozy oblicza się z wzoru *Eykman'a* $L = \frac{T^2}{50K}$, w którym T przedstawia absolutną temperaturę topliwości sacharozy, K zaś cząsteczkowe obniżenie temperatury zmrażania:

$$L = \frac{(273 + 160)^2}{50 \times 18,5} = 202,6 \text{ Cal.}$$

Ciepło inwersji sacharozy według *Stohmann'a* i *Langbein'a* wynosi $= +3,1 \text{ Cal.}$

7. Łamliwość światła. Roztwory cukrowe nie wykazują podwójnej łamliwości. Współczynniki łamliwości wodnych roztworów przy $t = 22,26^{\circ}$ oznaczał *Obermayer*:

% cukru	0	10	20	30
B	1,33032	1,34495	1,36085	1,37800
G	1,33102	1,34568	1,36160	1,37878
D	1,33283	1,36354	1,36354	1,38680
E	1,33503	1,34989	1,36594	1,38327
F	1,33699	1,35185	1,36798	1,38538
G	1,34050	1,35541	1,37167	1,38923
H ₁	1,34339	1,35846	1,37486	1,39251

Strohmer wyraża zależność współczynników załamania n_D przy $17,5^{\circ}\text{C}$ ($= C$) wodnych roztworów cukrowych od procentowej zawartości cukru A i ciężaru właściwego B przy $17,5^{\circ}\text{C}$ wzorami:

$$C = 1,00698 + 0,32717 B, \text{ a ponieważ}$$

$$B = \frac{100 D}{D(100 - A) + A}, \text{ gdzie } D = 1,580468 \text{ c. w. l. } C_{12}H_{22}O_{11} \text{ przy } 17,5^{\circ}$$

$$\text{przeto } C=1,00968+\frac{32,717}{D(100-A)+A}$$

Roztwór cukru o c. wł. = 1,1059 okazuje przy 17,5°C $n_D=1,3688$, a przy 21,2°C $n_D=1,3681$, tak, że różnica na 1°C = ±0,0002.

Jeżeli v oznacza objętość roztworu cukru, który zawiera 1 gr cząsteczkę cukru, D_n różnicę współczynników załamania tegoż roztworu cukru i czystej wody a vD_n cząsteczkową zmianę łamliwości, wtedy

	dla $v=$	16	52	384	709
	znajdujemy 100 $vD_n=$	4,93	3,99	4,97	5,03
liczbę stałą. Podobnież np. znaleziono:					
% cukru =	8,7	11,48	15,00	20,30	
$\frac{n_\alpha-1}{d}=$	0,3509	0,3541	0,3500	0,3493	
$M \cdot \frac{n_\alpha-1}{d}=$	120,00	120,17	119,70	119,40	

wartość stałą.

Pomiędzy zmianą łamliwości i zagęszczeniem, zachodzącym przy rozpuszczaniu cukru w wodzie, istnieje według *Pulfricha* zależność, wyrażona wzorem:

$$\frac{N-N_v}{N} = \alpha \frac{D-D_v}{D}$$

w którym N i D są spostrzegane, a N_v i D_v obliczane wartości załamania i ciężarów właściwych; α zaś przedstawia wartość stałą.

8. Skręcalność światła spolaryzowanego przez sacharozę była przedmiotem wielokrotnych badań. Oznaczając przez p procentową zawartość cukru w roztworze, przez q procentową zawartość wody w roztworze, przez c stężenie t. j. ilość cukru w 100cc, otrzymał *Tollens*, oznaczając ciężary właściwe przy 17,5° w stosunku do wody przy 4°, a skręcenie przy 20°, następujące rezultaty:

$$\begin{aligned} \text{dla } p &= 4-18\% \quad [\alpha]_D = 66,810 - 0,015553p - 0,000052462p^2 \quad \dots \text{ I} \\ n \quad q &= 82-96\% \quad [\alpha]_D = 64,730 + 0,026045q - 0,000052462q^2 \\ n \quad p &= 18-69\% \quad [\alpha]_D = 66,386 + 0,015035p - 0,0003986p^2 \quad \dots \text{ II} \\ n \quad q &= 31-82\% \quad [\alpha]_D = 63,904 + 0,064686q - 0,0003986q^2 \end{aligned}$$

Przy oznaczaniu ciężarów właściwych przy 17,5° w odniesieniu do wody o 17,5°, przy oznaczaniu skręcalności przy 20°, otrzymuje się:

dla $p = 4 - 18\%$ $[\alpha]_D = 66,727 - 0,015534p - 0,000052396p^2 \dots$ III

„ $p = 18 - 69\%$ $[\alpha]_D = 66,303 - 0,015016p - 0,0003981p^2$

Th. Thomsen rezultaty, otrzymane przez *Tollensa*, oblicza według nieco odmiennego wzoru:

dla $p = 18 - 69\%$ $[\alpha]_D = 66,577 + 0,007466p - 0,00031339p^2 \dots$ IV

„ $q = 31 - 82\%$ $[\alpha]_D = 64,190 + 0,055212q - 0,00031339q^2$

Schmitz, oznaczając ciężar właściwy przy 20° w odniesieniu do wody przy 4° , a skrócenie przy 20° , otrzymuje wzory:

dla $p = 5 - 65\%$ $[\alpha]_D = 66,510 + 0,004508p - 0,00028052p^2 \dots$ V

$q = 35 - 95\%$ $[\alpha]_D = 64,156 + 0,051596q - 0,000280529q^2$

Uwzględniając stężenie roztworów przy 20° i wprowadzając je w obliczenia, dochodzi *Schmitz* do następujących wzorów:

dla $c = 10 - 86\%$ $[\alpha]_D = 66,453 - 0,001236c - 0,00011704c^2 \dots$ VI

„ $c = 2,5 - 28\%$ $[\alpha]_D = 66,639 - 0,020820c + 0,00034603c^2$

„ $c = 2,5 - 28\%$ $[\alpha]_D = 66,541 - 0,008415c$

Landolt ze spostrzeżeń *Tollensa*'a i *Schmitz*'a dla zależności skręceń od stężenia wyprowadza następujące wzory:

dla $c = 4,5 - 27,7\%$ $[\alpha]_D^{20} = 66,67 - 0,0095c$ (prawdziwe cc) . VII

„ $c = 4,5 - 27,7\%$ $[\alpha]_D^{17,5} = 66,82 - 0,0095c$ (cc Mohra)

Najnowsze badania w tym kierunku *Nasini* i *Villavecchia* ujęte są we wzory:

dla $p = 3 - 65\%$ $[\alpha]_D^{20} = 66,438 + 0,010312p - 0,00035449p^2$. VIII

„ $q = 35 - 97\%$ $[\alpha]_D^{20} = 63,924 + 0,060586q - 0,00035449q^2$

Rezultaty tych różnych oznaczeń dają wprawdzie pewne odchylenia, lecz dla celów technicznych mogą być uważane za zupełnie wystarczające, jak to najlepiej wykazuje poniższe zestawienie:

	Wzór	$p = 10$	20	30	40	50
<i>Tollensa</i>	I daje	66,65	66,48	66,30	66,10	65,90
<i>Tollensa</i>	II „	65,50	66,53	66,48	66,35	66,14
<i>Thomsena</i>	IV „	66,62	66,60	66,52	66,37	66,17
<i>Schmitza</i>	V „	66,53	66,49	66,39	66,24	66,03
<i>Nasini</i> i <i>Villavecchia</i>	VIII „	66,51	66,50	66,43	66,28	66,07

Słabe roztwory cukru dają pewne nieprawidłowości, przyczem badania nad słabymi roztworami dziś dają rezultaty sprzeczne.

Dla skręcalności roztworu cukrowego dla różnych linii widma w porównaniu z skręcalnością kwarcu 1 mm grub. wykonał *Seyffart* oznaczenia, przyczem otrzymał rezultaty:

barwa	linja	długość fali	α		różnica
			kwarc	sacharoza	
czerwona	H α (C)	656,2 $\mu\mu$	17,31 ⁰	17,31 ⁰	—
żółta	Na(D)	589,2	21,72	21,78	0,06 ⁰
zielona	Tl	535,0	26,64	26,81	0,17
zielononiebieska	H β (F)	486,1	32,76	32,98	0,22
niebieska	Sr	460,7	36,77	37,17	0,41
niebieska	H γ	434,1	41,88	42,44	0,56
fioletowa	Rb _{II}	420,2	45,00	45,78	0,78

Z powyższych skręceń obliczają się współczynniki dyspersyi światła:

	H α	Na	Tl	H β	Sr	H γ	Rb _{II}
kwarc	1	1,255	1,539	1,893	2,124	2,419	2,600
cukier	1	1,258	1,549	1,905	2,148	2,452	2,645

Zależność właściwej skręcalności cukru od długości fali światła dla roztworu 20% wyraża *Seyffart* wzorem:

$$[\alpha]_{\lambda} = \frac{2,16036}{10^5 \cdot \lambda^2} + \frac{5,47276}{10^{13} \cdot \lambda^4}$$

w którym λ podano w milimetrach.

Zależność właściwej skręcalności od temperatury różnej od 20° w granicach od 12°—25° może być wyrażoną wzorem:

$$[\alpha]_D^t = [\alpha]_D^{20} - 0,0144(t - 20).$$

Rodzaj rozpuszczalnika wpływa na skręcalność; *Tollens* dla roztworu 10% otrzymał następujące liczby:

roztwór w wodzie	[α] _D ²⁰ = 66,667 ⁰
„ 1 cz. H ₂ O + 2 cz. C ₂ H ₅ OH . . .	= 66,827 ⁰
„ 1 cz. H ₂ O + 3 cz. CH ₃ OH . . .	= 68,628 ⁰
„ 1 cz. H ₂ O + 3 cz. CH ₃ COCH ₃ . .	= 67,396 ⁰

Obecność w roztworze alkaliów, węglanów alkalicznych, Ca(OH)₂ zmniejsza skręcalność cukru; siarczany, fosforany alkaliów i magnu zmniejszają skręcalność cukru; częstokroć i obojętne nawet sole wpływają na zmianę skręcalności cukru, jeżeli nie w wodnym, to w alkoholowym roztworze i to jedne sole mogą zmniejszać, inne znów zwiększają ją. *Farnsteiner* podaje, że dodatek CaCl₂ do roztworu, zależnie od ilości,

z początku zmniejsza, później jednak powiększa skręcalność właściwą cukru.

Pomiędzy kątem skręcenia płaszczyzny polaryzacji α i kątem załamania światła φ dla tegoż samego rodzaju światła istnieje według *Kanonnikowa* zależność:

$$\alpha = A\varphi + B$$

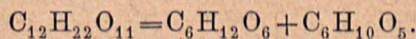
gdzie A i B są stałymi, w takim zostającymi stosunku do α , że $\alpha = 5,6$ a $A = 0,238 B$. Iloraz

$$B : A = \alpha : 0,238 \quad | \quad \alpha : 5,6 = 5,600 : 0,238 = 23,50$$

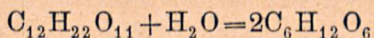
nie zależy od natury rozpuszczonego ciała, jest jeden i ten sam dla wszystkich cukrów, zmienia się jednak z rodzajem rozpuszczalnika. Z wartości A i B można obliczyć α_D bez względu na stężenie roztworu badanego. Dla cukru oblicza się $\alpha_p = 64,17^\circ$, co dość dobrze zgadza się z wartościami bezpośrednio oznaczonymi. Właściwa dyspersja t. j. stosunek drugiej stałej B z znanego równania *Cauchy'ego* do gęstości roztworu cukrowego wynosi według *Barbiera* i *Roux* $= 0,340$.

§. 28. Chemiczne własności sacharozy. Znowu i w tym razie możemy podać najważniejsze tylko chemiczne własności sacharozy.

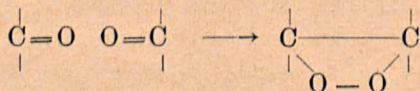
1. Zmiany przy ogrzewaniu i suchej destylacji sacharozy przedstawiają się w następujący sposób: sacharoza, prędko ogrzewana do 160° i dłużej trzymana przy tej temperaturze, rozkłada się według *Gélisa* na dekstrozę i lewulozan:



Przy powolnem ogrzewaniu do 160° topi się i przedstawia klarowny płyn, który zastyga w masę szklistą, bezkształtną, z czasem jednak częściowo krystalizującą. Stopiona masa przy 38° wyciąga się w nitki, które momentalnie krystalizują, przyczem temperatura podnosi się do 180° . Stopiony bezkształtny cukier posiada ciężar właściwy $= 1,5092$, ciepło właściwe $= 0,342$, a stała włoskowatości $\alpha^2 = 8,53$. Skręcalność stałej masy $\alpha_p = 42,45^\circ$, $\alpha_D = 46,91^\circ$; po długim topieniu $\alpha_D = 26,67$ do 38° . Roztwór 10% sacharozy daje $\alpha_D = 48,00^\circ$. Przy ogrzewaniu sacharozy z małą ilością wody traci ona stopniowo na zdolności skręcania światła spolaryzowanego, przyczem ogrzewana masa redukuje już płyn *Fehling'a*. *Müntz* i *Aubin* przyjmują w tym razie reakcję:

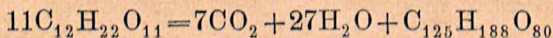


przyczem nie odrazu mają powstawać produkty ostateczne inwersyi, lecz i forma pośrednia, przy którejby dwa karbonyły wiązały się np. tak:



Horsin-Deon przyjmuje wprost rozkład sacharozy na dekstrozę, która okazuje birotację (+106°) i fruktozę, która w alkoholowych roztworach daje -106°. Przy ogrzewaniu sacharozy do 200° ulega ona rozkładowi; powstają w tym razie: CO², CO, aldehyd, aceton, furfurol, akroleina, aldehyd benzoowy, które destylują — a w reszcie zostaje: karmel, asamara i inne podobne ciała; przy dalszem ogrzewaniu w retorcie zostaje węgiel, trudno palny, rysujący szkło, ciężaru właściwego = 1,81—1,85.

Powstający przy ogrzewaniu sacharozy do 180—190° *karmel*, posiada różny skład i własności, zależnie od straty wagi sacharozy: gdy sacharoza traci 12%, wtedy karmel głównie składa się z *karmelanu* C₁₂H₁₈O₉, przy stracie 15% karmel głównie zawiera *karmelan* C₃₆H₅₀O₂₅; gdy zaś strata dochodzi 20%, karmel jest głównie *karmelinem* wzoru C₂₄H₂₆O₁₃ ≅ C₆H₄O₂, nierozpuszczalnym już w wodzie, alkoholu i kwasach, nieco rozpuszczalnym w alkaliach. *Sabaniejew* utrzymuje, że przy ogrzewaniu sacharozy do 200°, przy stracie wagi 10%, powstawanie karmelu można wyrazić wzorem:



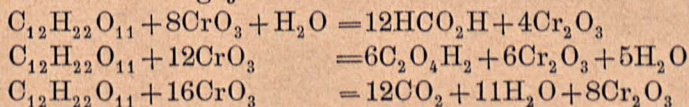
Przy destylacji cukru z wapnem palonem powstaje *cały* szereg najrozmaitszych ciał, jak: aldehydy, ketony, kwasy, alkohole, węglowodory itd. Podawane poprzednio występowanie między produktami rozkładu sacharozy metacetonu i izoformonu, zbijają badania *Fischera* i *Laycocka*, którzy wykazują, że te dwa przypuszczalne ciała są mieszaninami innych i to dość różnorodnych ciał.

2. Wpływ odczynników. Woda według jednych doświadczeń częściowo inwertuje sacharozę; inne doświadczenia przeczą temu, przyczem inwersję objaśnia się: to działaniem ciepła, to obecnością w wodzie organizmów itd. Przy ogrzewa-

niu dłuższem roztworów wodnych cukru następuje częściowy jego rozkład, w słabych roztworach mniejszy, w stężonych mocniejszy. Np. roztwór cukru, okazujący $\alpha=71^{\circ}$ po 2 godzinach gotowania przy 100° daje $\alpha=68^{\circ}$, po 12 g. $\alpha=25^{\circ}$, po 20 g. $\alpha=0$, po 28 g. $\alpha=-24^{\circ}$, po 50 g. $\alpha=-5^{\circ}$, po 64 g. $\alpha=0$, po 76 g. $\alpha=+5^{\circ}$. Niewątpliwie, że gotowanie w cukrowniach pociąga za sobą znaczne straty cukru, tembardziej, że alkalia, kwasy te straty zwykle zwiększają i to znacznie, np. słabo alkaliczny roztwór cukru $=57.1\%$, po 12 godz. gotowania zawiera cukru 56.7% , po 15 g. -56.4% , a po 18 g. 55.9% . Przy długiem przechowywaniu mocno stężonych, słabo kwaśnych roztworów cukrowych w ciepłych miejscach cukrowni powstają różne produkty utlenienia cukru np. etery pachnące, dwumetylofurfuran, kwas trójoksymasłowy, kwas trójoksyglutarowy, kwas protokatechowy, pyrokatechina, kwas melitowy $C_6(CO_2H)_6$, kwas pyromelitowy $C_6H_2(CO_2H)_4$ itd.

Kwasy inwertują roztwory wodne sacharozy; wolniej lub prędzej zależnie od natury kwasu, ilości jego, stężenia roztworu, temperatury itd.

Ciała utleniające niszczą cukier całkowicie; bardzo często przytem zachodzi eksplozja. Kwas chromowy w wodnych roztworach cukru reaguje:



Sole, związki wielu metali przy ogrzewaniu rozkładają wodny roztwór cukru.

Kwas NO_3H słaby inwertuje sacharozę, mocny rozkłada na kwas cukrowy, kwas + winny, gronowy, kassonowy i szczawiowy. MnO_4K daje również z sacharozą przeważnie kwasy różnego składu.

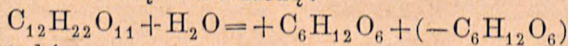
Chlor, brom, jod działają mocno na sacharozę w sposób destrukcyjny, ostatecznie powstają z sacharozy ciała humusowe.

Kwas węglowy inwertuje roztwór sacharozy, szczególnie pod zwiększonym ciśnieniem. Kwas solny gazowy zamienia cukier na kwas ulminowy i karmelin; stężony wodny roztwór HCl całkowicie spala cukier, słaby wodny HCl inwertuje cukier już przy zwykłej temperaturze. Na ciepło już

wystarcza 0,01 % HCl do zupełnej inwersyi. Przez dłuższe gotowanie cukru z HCl następuje rozkład jego: wydziela się kwas HCO_2H , kwas lewulinowy; powstają w końcu ciała humusowe: ulmin, humin, kwas ulminowy, kwas huminowy — które, według *Steina* — mają posiadać skład: $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{O}_8$, $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_9$, $\text{C}_{24}\text{H}_{12}\text{O}_6$ i $\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{O}_7$. *Sestini* przy rozkładzie cukru otrzymuje: kwas mrówkowy, aldehyd, sachulmin $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{H}_{15}$, kwas sachulminowy $\text{C}_{44}\text{H}_{40}\text{O}_6 \cong \text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_4$ i td.

Kwas FIIH działa na cukier tak samo, jak HCl; mocny SO_4H_2 zwęglą cukier, słabsze kwasy SO_2 , PO_4H_3 , kwasy organiczne inwertują cukier.

3. Inwersya sacharozy polega na rozkładzie jej działaniem kwasów na glukozę i fruktozę, albo, co na jedno wychodzi, na dekstrozę i lewulozę:



Rozkład taki w pewnych warunkach zachodzi całkowicie i głównie pod działaniem kwasów, soli kwaśnych; może on się odbywać i pod działaniem na sacharozę pewnych *fermentów*, lub nawet niższych organizmów.

Wilhelmy badał szybkość inwersyi sacharozy pod wpływem kwasów i doszedł on do wniosku, że szybkość inwersyi sacharozy przez pewną ilość kwasu w danej chwili jest proporcjonalną do ilości jeszcze nie zmienionego cukru. Jeżeli początkowa ilość cukru = B , jeżeli w każdym elemencie czasu dt zinwertowana ilość cukru = dB , jeżeli po upływie t minut inwersyi niezmienionego jeszcze cukru jest $(B-x)$, wtedy mamy zależność:

$$-\frac{dB}{dt} = c. a. B$$

gdzie c zależy od natury, a zaś a od ilości kwasu. Ponieważ w czasie $t=0$ ilość cukru = B , przeto całkując powyższy wzór otrzymamy:

$$\lg \text{ nat } B - \log \text{ nat } (B-x) = c. a. t.$$

albo: $\log \text{ nat } \frac{B}{B-x} = c. a. t.$, z kąd znowu:

$$c = \log \text{ nat } \frac{B}{B-x} \cdot \frac{1}{a. t.}$$

Przyjmując pierwotną ilość cukru za = 1, to jest przyjmując $B=1$, będzie:

$$c = \frac{1}{a \cdot t} \cdot \log \text{ nat } \frac{1}{1-x}$$

Przy równoważnych ilościach kwasów t. j. równem cząsteczkowem stężeniu kwasu, można dla roztworu normalnego przyjąć $a=1$, wtedy będzie:

$$c = \frac{1}{t} \log \text{ nat } \frac{1}{1-x}$$

lub przechodząc od $\log \text{ nat}$ do logarytmów Brigga będziemy mieć:

$$c = \frac{1}{0,4343 t} \lg. \frac{1}{1-x}$$

Zamiast zbyt małej wartości c można brać $C=10.000 c$. Współczynnik szybkości inwersyi c w ciągu jednej minuty dla każdego stężenia kwasu w przybliżeniu jest ilością stałą, to jest $c=Const$.

Z doświadczeń *Wilhelmy* wynikają następujące wnioski:

1. Przy inwersyi mocnymi kwasami: HCl , NO_3H , SO_4H_2 w każdą jednostkę czasu inwertuje się równy ułamek ilości cukru, a wielkość tego ułamku zależy tylko od natury kwasu; czas, w którym zinwertuje się połowa cukru, znajdziemy, przyjmując $x=\frac{1}{2}$, wtedy mamy:

$$c = \frac{1}{t} \log \text{ nat } 2 \quad \text{lub} \quad t = \frac{1}{c} \log \text{ nat } 2.$$

2. Szybkość inwersyi przez równe ilości kwasu dla różnych ilości cukru w jednostce objętości jest tą samą t. j. niezależną od ilości cukru; przy stałym stosunku wody do kwasu t. j. przy stałym stężeniu kwasu stała inwersyi nie zależy od ilości cukru — zatem najbardziej stężone roztwory cukru mogą być dokładnie zinwertowane przez względnie małe ilości kwasu.

3. Chemiczne działanie kwasu jest proporcjonalne do czynnej chemicznej masy t. j. do ilości w jednostce objętości, albo do stężenia; właściwą jednostką tej masy czynnej byłby roztwór ciężaru cząsteczkowego kwasu (w gr.) w jednostce objętości (1 cc), ze względów jednak praktycznych używa się roztworu nie w 1^{cc}, lecz w 1000^{cc}. zatem 0,001% powyższej jednostki. Wymieniona jednak proporcjonalność nie jest zupełnie dokładną, szybkość inwersyi bowiem przy

mocnych kwasach wzrasta raczej prędkiej, przy słabych wolniej od wzrostu stężenia.

4. Szybkość inwersyi rośnie w wysokim stopniu z podniesieniem temperatury.

Spohr wyraża zależność szybkości inwersyi od temperatury wzorem :

$$x = a^t \cdot a^b$$

w którym x wyraża stałą inwersyi przy t^0 , a przyrost energii na 1°C , b zaś współczynnik, zależny od natury kwasu. *Hammerschmidt* podaje, że wzór jego jest dokładniejszym od wzoru *Spohr*'a :

$$C = (1.17123 - 0,00044777 \cdot t)^{t-9.7}$$

W wzorze tym t oznacza temperaturę. *Arrhenius* z liczb *Urech*'a i *Spohr*'a dochodzi do wniosku, że zależność pomiędzy stałymi inwersyi dla dwóch różnych temperatur t_1 i t_0 może być wyrażona wzorem :

$$C_1 = C_0 \cdot l^{\frac{A(T_1 - T_0)}{T_0 \cdot T_1}}$$

w którym A przedstawia nową stałą, T_0 i T_1 odpowiednie temperatury absolutne.

Prościej stosunki inwersyi można przedstawić w następujący sposób: ilość cukru zinvertowanego w oznaczoną jednostkę czasu, jest proporcjonalną do ilości niezmienionego cukru. Jeżeli z początku ilość sacharozy była p , a z niej po pewnym upływie czasu zinvertowało się x , wtedy szybkość s w następną jednostkę czasu wyrazi się wzorem :

$$s = k(p - x)$$

w którym k przedstawia stałą. Inwersyę sprawia każdy kwas; szybkość inwersyi zależy od natury kwasu, zatem i dla k , stałej szybkości, otrzymują się różne wartości. Jeżeli tę stałą dla różnych kwasów porównamy ze stałą ich elektrolitycznej dysocjacji, to się okazuje, że te dwie wartości są względem siebie proporcjonalne; to znaczy, że kwas mocno rozłożony na jony inwertuje mocno, kwas słabo zdysocjowany elektrolitycznie inwertuje słabo. A ponieważ wszystkie kwasy mają wspólny tylko wodorowy-jon, przeto trzeba wnioskować, że inwersya jest wywoływana przez jony wodorowe. Oznaczając ilość jonów H w litrze przez m , wtedy dla roztworów 10gr cukru

w 100^o przy 25^oC stała inwersyi różnych kwasów wyrazi się wzorem :

$$c = 36,4 \cdot m \cdot f(m)$$

Dla $m < 0,01$ przy małym wzroście m przyrost cząsteczek „czynnego cukru“ (zinwertowanego) stosunkowo jest znaczny, gdy tymczasem dla $m > 0,01$ jest mniejszy i w przybliżeniu proporcjonalny do m . Ostwald zadawał 10^o roztworu cukrowego 40–50% wego 10^o normalnego kwasu przy 25^o i oznaczył stałe inwersyi dla różnych kwasów: liczba pierwsza oznacza wprost stałą C , liczba druga stałą inwersyi w tem założeniu, że dla HCl stała $C=100$:

bromowodór	24,38	111,4	kwas małonowy . .	0,674	3,08
kwas benzolo-sulfonowy	22,82	104,4	„ dwuglikolowy .	0,588	2,67
„ chlorowy	22,61	103,2	„ metyloglikolowy	0,397	1,82
chlorowodór	21,87	100,0	„ cytrynowy . .	0,377	1,72
kwas azotowy	21,87	100,0	„ glicerynowy . .	0,375	1,72
„ etylo-siarkowy . .	21,86	100,0	„ mrówkowy . .	0,335	1,53
„ izetionowy	20,07	91,8	„ metylomlekowy	0,304	1,39
„ etylosulfonowy . .	19,93	91,8	„ etyloglikolowy	0,300	1,37
„ trójchlorooctowy	16,47	75,4	„ glikolowy . . .	0,286	1,31
„ siarkowy	11,72	53,6	„ jabłkowy . . .	0,278	1,270
„ dwuchlorooctowy	5,93	27,1	„ pyrowinowy . .	0,234	1,072
„ szczawiowy	4,00	18,57	„ mlekowy	0,233	1,070
„ pyrogronowy . . .	1,412	6,49	„ oksyizomasłowy	0,232	1,060
„ fosforowy	1,357	6,21	„ bursztynowy . .	0,1192	0,545
„ jednochlorooct. .	1,059	4,84	„ octowy	0,0876	0,400
„ arsenowy	1,052	4 81	„ izomasłowy . .	0,0733	0,335

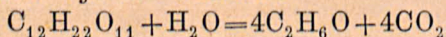
Przy inwersyi sacharozy następuje *wydzielenie* ciepła, oraz *zagęszczenie* proporcjonalne do stężenia roztworu. Pod względem zagęszczenia Chancel otrzymał następujące rezultaty :

% cukru	0	5	10	15	20	25
objętość przy 0 ^o po inwersyi :	1,00000	0,99863	0,99744	0,99639	0,99546	0,99462
zagęszczenie :	0,00000	0,00137	0,00256	0,00361	0,00454	0,00538

4. Fermentacja sacharozy nie zachodzi *wprost*, lecz dopiero po inwersyi, dokonanej działaniem fermentu, który wydzielają drożdże. Fermentem takim w drożdżach jest *inwertyna*, rozkładająca sacharozę na dekstrozę i lewulozę. Zatem dopiero po rozkładzie sacharozy, dokonanym przez inwertynę, mogą produkty rozkładu, w tym razie inwersyi, ulegać fermentacji z drożdżami. Przy tym wspólnym procesie inwersyi i fermentacji

tacy sacharozy *wydziela* się ciepło na zewnątrz, roztwory fermentujące ogrzewać się muszą. Wydzielane ciepło na 1 cząsteczkę sacharozy = +143 kal.; a na 1^k sacharozy = +418 kal., albo biorąc wszystkie produkty jako rozpuszczone, będzie = +154 kal. resp. = +450 kal.

Fermentację sacharozy po dłuższym czasie wywołują różne gatunki drożdży; niektóre odmiany drożdży jednak *nie* wywołują fermentacji, z czego wnioskujemy, że one nie wytwarzają w sobie inwertyny. Do tych ostatnich należą np.: *saccharomyces membranaefaciens*, *sacchar. niger*, wiele gatunków *sacchar. exiguus* i *schizosaccharomyces octosporus*. Frzy fermentacji 100 gr sacharozy dobrymi drożdżami piwnymi otrzymał Pasteur: 51,1 gr C₂H₅OH, 49,2 gr CO₂, 3,4 gr gliceryny, 0,65 gr kw. bursztynowego i 1,3 gr tłuszczu i cellulozy, prócz tego powstaje mała ilość innych ciał, różnego składu, które noszą ogólną nazwę *niedogonu* lub *fuzlu*. Fermentację sacharozy można wyrazić wzorem:



Według tego równania rozkłada się jednak zaledwie 94 - 96% sacharozy, a reszta 4-6% daje produkty uboczne i idzie na budowę ciała drożdżowego.

Inwertyna inwertuje nie tylko sacharozę, lecz i cukier mlekowy (?) i izomaltozę; nie działa zaś na: krochmal, inulin, dekstryny i maltozę. Inne fermenty np. diastaz, pankreatyna, glukaz z kukurudzy, enzym z gumy arabskiej, enzym z wątroby nie hydrolizują sacharozy. Zdolność inwersyjna inwertyny jest bardzo znaczną; *O'Sullivan* i *Tompson* podają, że otrzymany przez nich preparat inwertował 100000 części sacharozy, *Omeis* podaje, że nawet najbardziej stężone roztwory sacharozy można dokładnie z inwertować 0,001% inwertyny. *Fischer* utrzymuje, że drożdże, prócz inwertyny, zawierają jeszcze inny ferment — glukaz, który hydrolizuje maltozę, tworząc z niej glukozę: C₁₂H₂₂O₁₁ + H₂O = 2C₆H₁₂O₆.

Niektóre grzybki *pleśniowe* wywołują również fermentację alkoholową sacharozy, zatem wydzielają ferment inwertujący ją. Do takich grzybków należą np.: *mucor racemosus*, *penicillium glaucum*, *aspergillus niger*, *aspergillus oryzae*, *thielaviopsis aethaceticus* i t. d.; *nie* wywołują fermentacji, zatem *nie* wydzielają inwertyny: *mucor mucedo*, *mucor spinosus*,

m. erectus, *m. stolonifer* i *m. circinnelloides*; grzybek *monilia candida* i *m. javanica* ma wprost wywoływać fermentację, bez uprzedniej inwersji sacharozy, gdy tymczasem *m. albicans* nie wywołuje wcale fermentacji.

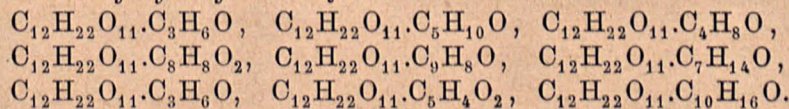
Z *pączkowców* t. z. *sacharomyces apiculatus* nie wywołuje fermentacji, zatem nie zawiera inwertyny, tak samo i różne gatunki *mycoderma*; z *torulaceae*'ów jedne inwertują sacharozę, inne nie; inne znów grzybki, jak: *prototheca uniformis* i *pr. Zopfi* fermentują sacharozę wprost, bez poprzedniej inwersji. Grzybki *rozdzielcze* najczęściej wywołują fermentację w sacharozie, lecz tylko na małe bardzo rozmiary t. j. wytwarzają nie wielką ilość C_2H_5OH .

Sacharoza pod działaniem różnych innych organizmów daje też różnorodne produkty rozkładu np. CH_3OH , kwas mlekowy, masłowy itd.

5. Związki sacharozy są bardzo liczne: z kwasami np. daje ona odpowiednie podstawione produkty: czteronitrosacharozę $C_{12}H_{18}(NO_2)_4O_{11}$, ośmionitrosacharozę $C_{12}H_{14}(NO_2)_8O_{11}$; z kwasem octowym przy odpowiednim acetylowaniu powstają ciała:

$C_{12}H_{21}(COCH_3)O_{11}$, $C_{12}H_{18}(COCH_3)_4O_{11}$, $C_{12}H_{16}(COCH_3)_6O_{11}$, $C_{12}H_{15}(COCH_3)_7O_{11}$, $C_{12}H_{14}(COCH_3)_8O_{11}$, to ostatnie ciało gorzkie, topi się 67° , $\alpha_D = +38,36^\circ$; podobnie też z kwasem benzoesowym otrzymano: $C_{12}H_{17}(COC_6H_5)_5O_{11}$ topi się 106° , $C_{12}H_{16}(COC_6H_5)_6O_{11}$ topi się 109° , $C_{12}H_{15}(COC_6H_5)_7O_{11}$ topi się 98° ; otrzymano też związek $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot As_2O_3$.

Z aldehydami otrzymał *Schiff* szereg podwójnych, mało charakterystycznych związków:

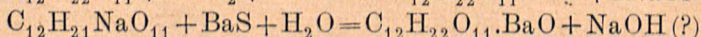
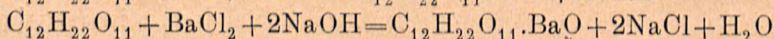
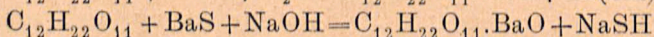
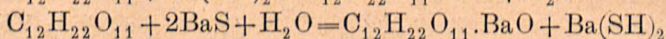


O wiele ważniejsze są związki sacharozy z zasadami; niektóre z nich odgrywają ważną rolę pod względem technicznym. Otrzytać można związki podstawione: $C_{12}H_{21}KO_{11}$, $C_{12}H_{21}NaO_{11}$ dosyć stałe w roztworach, skręcające płaszczyzną polaryzacji. *Thomsen* dla roztworów, zawierających przy $q\%$ wody 1 cząsteczkę sacharozy i 1 cz. NaOH, otrzymuje na skręcalność wzór:

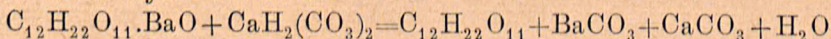
$$\alpha_D = +56,84 + 0,011359q + 0,00039944q^2$$

z którego dla suchego $C_{12}H_{21}NaO_{11}$ przy $q=0$, oblicza się $a_D = +56,84^\circ$.

Cukrzan barowy powstaje przy wielu reakcyach:



Ten cukrzan barowy nie całkowicie saturuje się kwasem węglowym: 2–3% barytu zostaje w roztworze. *Kronberg* podaje, że ostatnie resztki cukrzanu można rozłożyć gotowaniem w myśl równania:



Inne cukrzany barowe nie są zbadane.

Sacharoza z $Sr(OH)_2$ daje trzy charakterystyczne cukrzany strontowe:

a. *Cukrzan* $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot SrO$ krystalizuje w mikroskopijne igielki składu: $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot SrO + 5H_2O$. Cukrzan ten daje łatwo roztwory *przesycone* n. p. roztwór nasycony przy 55–60° po oziębieniu do 17,5° nie wydziela żadnego osadu. Dla tego cukrzanu *Scheibler* przeprowadził szereg oznaczeń co do jego rozpuszczalności, gęstości itd.:

t°	0	10	20	30	40	50	60°
$d_{17,5}$	1,01775	1,02344	1,03038	1,03919	1,05144	1,07619	1,13456
Br	4,51	5,93	7,64	9,77	12,69	18,40	31,02
$C_{12}H_{22}O_{11} \cdot SrO$ gr w 1 lit.	28,4	37,5	48,6	62,7	82,3	121,9	215,3
$C_{12}H_{22}O_{11}$ gr w 1 litrze	21,8	28,79	37,31	48,12	63,18	93,58	165,28
SrO gr w 1 litrze	6,60	8,71	11,29	14,57	19,12	28,32	50,02
$[Sr(OH)_2 + 8H_2O]$ gr w 1 l.	16,93	22,35	28,96	37,37	49,05	72,65	128,31

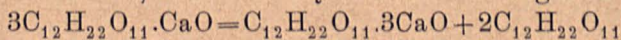
b. *Półtoracukrzan strontowy* $3C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 2SrO$ tworzy się dość trudno, jest w wodzie bardzo łatwo rozpuszczalny, a stężone jego roztwory wydzielają cukrzan poprzedni. Ten cukrzan nie ma technicznego znaczenia.

c. *Cukrzan dwustrontowy* $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 2SrO$ tworzy się na gorąco, przy gotowaniu obu składników. Tworzy on zbitą, krystaliczną masę, ciężką, opadającą na dno, zatem łatwo się z roztworu wydzielającą. W wrzącej wodzie rozpuszcza się on trudno = 1:84, łatwiej jest rozpuszczalny w wodzie cieplej i w wodzie cukrowej. Nie rozpuszcza się w alkoholu i

w płynach mocno alkalicznych. Jeżeli ten cukrzan zarobić z wodą ciepłą i z wolną oziębiać, lub nawet jeżeli go z zimną wodą trzymać dłuższy czas przy 6—8°, wtedy się on rozpada na wodnik strontowy, który wykrystalizowuje i roztwór cukru nasycony $\text{Sr}(\text{OH})_2$; produktem pośrednim tej reakcyi jest poprzedni półtoracukrzan strontowy. Ten cukrzan powstaje też przy różnych innych reakcyach: przy gotowaniu mieszaniny $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{SrCl}_2 + \text{NaOH}$; dalej przy rozkładzie n. p. $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{NaO}_{11}$ za pomocą SrCl_2 ; przy ogrzewaniu nasyconego roztworu $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \cdot \text{SrO}$ ponad 60°; przy zadawaniu roztworu cukrowego, zawierającego $\text{Sr}(\text{OH})_2$, 86—90% alkoholem. Inne cukrzany strontowe nie są otrzymane. Cukrzany strontowe *Scheibler* zastosował do wydzielenia cukru z melasy.

Przy defakacyi, a następnie przy saturacyi soków dyfuzyjnych wielką odgrywają rolę cukrzany wapniowe.

a. *Cukrzan jednowapniowy* $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \cdot \text{CaO}$ tworzy białą, bezkształtną masę, nierozpuszczalną w mocnym alkoholu, rozpuszczalną w wodzie. Wodny roztwór przy ogrzewaniu mętnieje, mętny przy dalszem oziębianiu klaruje się. Przy gotowaniu roztworu, rozkłada się cukrzan według równania:



Według *Dubrunfaut*'a roztwory cukrzanu o 18—25°Br. przy gotowaniu nie mętnieją, gdyż w tym razie wydzielany $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \cdot 3\text{CaO}$ rozpuszcza się na nowo; roztwory słabsze i roztwory stężone mętnieją. Jeżeli rozpuścimy 1 cz. cukrzanu w 4 cz. wody i zagotujemy, wtedy powstaje tak gęsta masa, że nie wylewa się ona z naczynia. Przy powstawaniu cukrzanu jednowapniowego w myśl równania:

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}(\text{roztw.}) + \text{Ca}(\text{OH})_2(\text{stały}) = \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \cdot \text{CaO}(\text{roztw.}) + \text{H}_2\text{O}$
 oblicza *Petit* ciepło powstawania = +7.2 Kal.; jeżeli do roztworu cukrzanu dolewać roztworu cukru, wtedy również wydziela się ciepło, a maximum wydzielania się jego = +3.1 Kal. odpowiada związkowi: $\text{CaO} \cdot 4\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, którego jednak z roztworu wydzielić się nie udało.

b. *Półtoracukrzan wapniowy* $2\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \cdot 3\text{CaO}$ otrzymano kilkoma, dość różnemi sposobami. Przedstawia on masę galaretowatą, przezroczystą, która z czasem zasycha w masę rogowatą, dającą się rozetrzeć na biały proszek, całkowicie rozpuszczalny w wodzie.

c. *Cukrzan dwuwapniowy* $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 2CaO$ również otrzymano kilkoma sposobami. Można go z roztworu łatwo wydzielić w kryształach przez szybkie oziębienie roztworu do 0° ; rozpuszcza się w 32,6—33 cz. wody zimnej, bardzo łatwo w wodzie cukrowej; przy gotowaniu wodnego roztworu rozpada się na $C_{12}H_{22}O_{11}$ i $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 3CaO$. Ciepło powstawania w myśl równań:

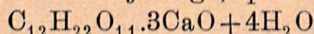
$$C_{12}H_{22}O_{11} \text{ (roztw.)} + 2Ca(OH)_2 \text{ stały} = C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 2CaO + 2H_2O$$

$$C_{12}H_{22}O_{11}CaO \text{ (roztw.)} + Ca(OH)_2 \text{ stały} = C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 2CaO + H_2O$$

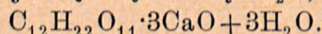
w pierwszym razie = +11,7 Kal., w drugim = +4,5 Kal. tak że na powstawanie $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot CaO$ wypada = 11,7—4,5 = +7,2 Kal. co rzeczywiście zgadza się z bezpośrednią obserwacją. Ciepło rozpuszczalności $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 2CaO$ znajduje *Petit*

$$= +2,7 \text{ Kal.}$$

d. *Cukrzan trójwapniowy* $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 3CaO$ powstaje: przy gotowaniu roztworu cukrzanu $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot CaO$; przy gotowaniu roztworu cukrzanu $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 2CaO$; przy wprowadzaniu 3 cząsteczek miążskiego CaO do alkoholowego roztworu 1 cząsteczki cukru, przyczem następuje podniesienie temperatury o 15° . Strącony z alkoholowego roztworu cukrzany, po wysuszeniu nad SO_4H_2 do stałej wagi, posiada skład:

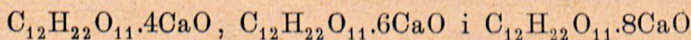


i w próżni traci jedną cząsteczkę H_2O , tak że pozostaje:



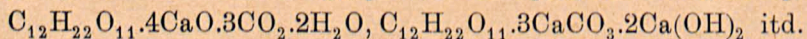
Cukrzany, wydzielany z wodnych roztworów, zawsze odpowiada wzorowi: $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 3CaO + 3H_2O$. Taki cukrzany łatwo rozpuszcza się w wodzie cukrowej, trudno w czystej wodzie zimnej = 1:100, a jeszcze trudniej w wodzie wrzącej = 1:200.

Wspominane są cukrzany:



lecz wskazówki co do nich są niepewne.

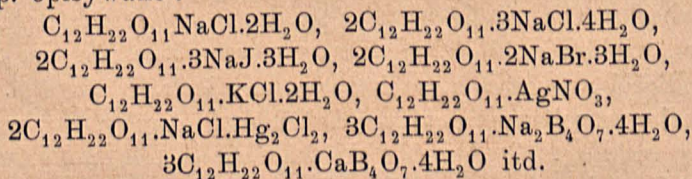
Wszystkie cukrzany działaniem kwasów lub niektórych soli całkowicie się rozkładają, wydzielają w stanie wolnym całą ilość cukru. Przy działaniu na cukrzany CO_2 , przy specjalnych warunkach, mogą powstawać specjalne związki np.:



Prócz wymienionych cukrzany, można otrzymać cukrzany innych metali: magnezowe, żelazowe, glinowe, chro-

mowe, manganowe, miedziowe, ołowiowe i t. d.; dalej cukrzany mieszane.

Sacharoza może też dawać z solami podwójne związki; są np. opisywane :



Własności rafinozy.

§. 29. Występowanie i otrzymanie rafinozy. Rafinozę, zwaną także melitriozą, melitozą lub gossypozą, znaleziono najpierw w mannie z *eucalyptus riminalis* i *euc. gunnii* i przypisano jej wzór $C_{12}H_{22}O_{11}$; później znaleziono ją w nasionach bawełny, w jęczmieniu, pszenicy, w strąkach soi, a według *Scheiblera* ma ona występować w wielu innych roślinach. Słód, brzezka i piwo według *Bau'a* nie zawierają już rafinozy, zostaje ona przy kielkowaniu i słodowaniu zużyta. *Dubrunfaut* już 1850 r. zauważył, że niekiedy cukier, otrzymany z melasy, polaryzuje ponad 100° , a *Boivin* i *Loiseau* w 1876 wykazali, że przyczyną tej nadmiernej polaryzacji jest nowy gatunek cukru, który oni nazwali *rafinozą*, i oznaczyli główne jej własności. Pierwotnie przypuszczano, że rafinoza powstaje z sacharozy przy przeróbce fabrycznej; przypuszczenie to jest błędem i zostało obalonem. Sok buraka zawiera już do $0,02\%$ rafinozy, a w produktach cukrowniczych gromadzi się ona w większych ilościach; produkt II okazuje do $0,7\%$, a melasa ma do $2-3\%$ rafinozy; jeszcze więcej rafinozy zawierają ostatnie syropy z od-cukrzania melasy; w odciekach sposobu elucyjnego i sposobu strącania jest do 3% , przy osmozie do 8% rafinozy; reszty od sposobu stroncyanitowego dają do 16% rafinozy. Wyługowana krajanka, woda od prasowania krajanki, błoto defekacyjne — zawierają również rafinozę. Cukier wydzielony sposobem stroncyanitowym ma niekiedy polaryzować aż do $\alpha = +114^\circ$.

Z melasy można według *Scheibler'a* rafinozę otrzymać w następujący sposób: sacharozę strąca się na zimno jako $C_{12}H_{22}O_{11}.SrO$, resztę sacharozy i rafinozę strąca się go-

towaniem z $\text{Sr}(\text{OH})_2$ w postaci dwuzasadowych cukrzanów; te dwuzasadowe cukrzany rozkłada się CO_2 i robotę powtarza 2–3 razy; płyn biedny w sacharozę, bogaty w rafinozę zagęszcza się do syropu, ogrzewa na kąpeli wodnej i dolewa tyle absolutnego alkoholu, aż powstanie *stały męt*; przez powolne oziębienie 10–12 godzin wydziela się warstwa gęsta całej ilości rafinozy, a sacharoza zostaje w roztworze. Powtarzając tę robotę strącania alkoholem 2–4 razy, otrzymamy czystą rafinozę. *Burkhard* oddziela rafinozę od sacharozy na tej podstawie, że 100°C CH_3OH rozpuszcza 9,8 gr rafinozy, a tylko 0,4 gr sacharozy. Również *Lindet*, *Gunning* i *Koydl* podali odpowiednie sposoby wydzielenia rafinozy z melasy.

§. 30. Fizyczne własności rafinozy. Rafinoza krystalizuje z wodnych roztworów w długie, delikatne, połyskliwe, białe, ostre igły; niekiedy w krzaczki, lub w gwiazdkowate skupienia pryzmatycznych kryształów. Postać krystaliczna rafinozy wpływa na zmianę postaci krystalicznej sacharozy. Według *Tollens'a* z roztworów sacharozy, zawierających 1% rafinozy, wydziela się sacharoza o normalnej postaci krystalicznej, przy dodatku 3% rafinozy już kryształy sacharozy są wydłużone, przy dodatku 5% wyraźnie pryzmatyczne, iglaste, przy dodatku 7–12% krystalizuje sacharoza w cienkie, ostre, iglaste kryształy. Wydzielane z takich roztworów kryształy sacharozy zawierają zawsze pewną ilość rafinozy. I tak z mięszaniny 1 gr sacharozy z dodatkiem:

1 gr rafinozy otrzymuje się kryształy, zawierające:	99,62%	sachar.	+ 0,28%	raf.
3	"	"	"	"
5	"	"	"	"
12,5	"	"	"	"

Wydzielane kryształy zawierają ilość H_2O , odpowiadającą domieszce rafinozy, która krystalizuje z wodą krystalizacyjną.

Rafinoza w ciepłej wodzie rozpuszcza się łatwiej, w zimnej nieco trudniej w porównaniu z sacharozą. Rozpuszczalność rafinozy w wodzie rośnie szybko z podniesieniem temperatury: 1 cz. rafinozy przy 0° wymaga 14–15 cz. H_2O , przy 10° –9 cz. H_2O , przy 16° –6 cz. H_2O do rozpuszczenia. Roztwory rafinozy nie są słodkie; nasycony 1% roztwór wodny rafinozy okazuje $d=1,003965$. Alkohol absolutny nierozpuszcza rafinozy, słabszy rozpuszcza ją w takim stosunku:

100 cz.	alkoholu 96%	rozpuszcza	0,06%	rafinozy
"	90	"	0,08	"
"	85	"	0,10	"
"	80	"	0,21	"

Alkohol CH_3OH czysty rozpuszcza rafinozę znacznie; spirytus drzewny handlowy rozpuszcza ją mniej.

			CH_3OH spir.drzewny	
100 cz.	100%	rozpuszcza	rafinozy 10,2 gr	3,10 gr
	95		7,5	1,8
	90		2,4	0,83
	85		1,8	0,75
	80		1,8	0,90
	60		2,8	1,90
	20		5,0	4,00

Zmniejszanie się i zwiększanie rozpuszczalności polega na tem, że mocny CH_3OH odejmuje rafinozie wodę i że rafinoza bezwodna łatwiej się rozpuszcza w CH_3OH , niż wodna; roztwór bezwodnej rafinozy w CH_3OH po dodaniu $\frac{1}{5}$ obj. H_2O prawie naraz i w większej ilości wykrystalizowuje.

Rafinoza dializuje wolniej, niż sacharoza. Przy tych samych warunkach według *Pelleta* dializuje:

z roztworu 1%	. . .	22%	rafinozy, a	30%	sacharozy
"	5%	. . .	32,6	"	41,2

t. j. liczby te dają stosunek = 75:100. Rafinoza dializuje jeszcze wolniej w obecności sacharozy lub łatwo dializujących soli. Z roztworów, zawierających 50% sacharozy i 1 resp. 5% rafinozy, dializują oba ciała w stosunku = 100:0,44 resp. = 100:7,2.

Roztwór rafinozy rozpuszcza łatwo alkalia, ziemie alkaliczne i wiele soli: CaO rozpuszcza się tem mocniej, im bardziej stężony jest roztwór rafinozy; w każdym razie rozpuszczalność CaO przez rafinozę wynosi zaledwie $\frac{1}{2}$ rozpuszczalności jego przez sacharozę. Przy 15°C roztwory rafinozy: 4, 6, 8, 10 i 12% rozpuszczają tylko: 10,14%, 10,62, 11,05, 11,05 i 11,58% $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Sacharoza w ciepłych roztworach rafinozy rozpuszcza się tak samo łatwo, jak rafinoza w ciepłych roztworach sacharozy.

Rafinoza przedstawia ciało optycznie czynne, prawoskrętne: 16,575 gr wodnej rafinozy w 100°C daje w przyrządzie

Soleil-Ventzke-Scheibler'a $\alpha = +100^\circ$, a roztwór, zawierający 26,048 gr w 100^{cc}, $\alpha = +157,15^\circ$. Dla rafinozy różnego pochodzenia otrzymano następujące rezultaty:

z melasy: $p = 9,817\%$, $t = 20^\circ$, $d_4^{20} = 1,03278$, $[\alpha]_D = +104,9^\circ$
 z nasion bawełny: $p = 11,158$ $t = 20$ $d_4^{20} = 1,03279$, $[\alpha]_D = +104,39$
 z manny eucal.: $p = 9,777$ $t = 20$ $d_4^{20} = 1,03172$, $[\alpha]_D = +104,44$
 z buraka: $p = 2,7616$ $t = 18$? $[\alpha]_D = +104,96$

Scheibler wykazał, że skręcalność rafinozy nie zmienia się ani ze zmianą stężenia, ani przez dodanie alkoholu. Dla rafinozy z cukru burakowego otrzymał on liczby:

roztwór wodny przy $c = 10$, $t = 17,5^\circ$ daje $[\alpha]_D = +103,74^\circ$
 $c = 15$, $t = 17,5^\circ$ $[\alpha]_D = +103,97$
 roztwór alkoholowy 15^{0/0} $c = 10$, $t = 17,5^\circ$ $[\alpha]_D = +103,9$

Podobnie wodny roztwór rafinozy z nasion bawełny dał liczby:

przy $c = 5$, $t = 17,5^\circ$, $[\alpha]_D = +104,0^\circ$
 $c = 10$, $t = 17,5$ $[\alpha]_D = +103,9^\circ$
 $c = 15$, $t = 17,5$ $[\alpha]_D = +103,95^\circ$

Przy inwersji rafinozy można odróżnić dwa stadya oddzielne: jeżeli roztwór rafinozy słabo ogrzewać ze słabym kwasem, wtedy spada skręcalność prawie o połowę i niżej już nie schodzi; przy ogrzewaniu przez dłuższy czas i z nieco mocniejszym kwasem spada skręcalność na $\frac{1}{5}$ pierwotnej wartości. Tak np. roztwór rafinozy przy $c = 10$, do którego dodano 6^{cc} SO_4H_2 o $d = 1,0591$ okazuje:

przy $\frac{1}{2}$ godzinnem ogrzewaniu do 100^o $[\alpha]_D^{20} = 49,8^\circ$
 „ 1 godzinnem „ 80^o $[\alpha]_D^{20} = 49,1^\circ$
 „ 14-dniowem staniu na zimno $[\alpha]_D^{20} = 53,6^\circ$

Przy zadaniu jednak 10 gr rafinozy 5^{cc} SO_4H_2 o $d = 1,156$ i dopełnieniu wodą do 100^{cc}, po 5-godzinnem ogrzewaniu do 100^o znaleziono $[\alpha]_D = +20,07^\circ$.

Skręcalność rafinozy dla światła białego znaleziono: $\alpha_D = 114,6^\circ$ do $117,4^\circ$, a *O'Sullivan* podał nawet $\alpha_D = 135^\circ$. Dodatek CH_3OH ma zwiększać skręcalność, dodatek octu ołowiowego zmniejsza skręcalność rafinozy, nawet o 10^o.

Ciepło rozpuszczalności rafinozy wodnej = -9,72 Kal., bezwodnej w 90 cz. wody przy 18,1^o wynosi = +8,38 Kal. Zatem ciepło tworzenia się wodnej rafinozy z bezwodnej i wody stałej wynosi = +10,95 Kal., dla wody płynnej = +18,10 Kal.

Ciepło spalania rafinozy bezwodnej $C_{18}H_{32}O_{16}$ przy stałej objętości wynosi 4020,8 *kal.* na 1 *gr.* 2026,5 *Kal.* na 1 *gr.* cząsteczkę; przy stałym zaś ciśnieniu = 2026,5 *Kal.* na 1 *gr.* cząsteczkę; ciepło powstawania = 769,5 *Kal.* Dla rafinozy wzoru $C_{18}H_{32}O_{16} \cdot 5H_2O$ ciepło spalania = 3400,2 *kal.* na 1 *gr.* przy stałej objętości i 2019,7 *Kal.* na 1 *gr.* cząsteczkę, a przy stałym ciśnieniu = 2019,7 *Kal.* na 1 *gr.* cząsteczkę; ciepło powstawania = 1121,3 *Kal.*

§. 31. Chemiczne własności rafinozy. Rafinoza ogrzewana do 80°, a później do 100–105° oddaje całą ilość = 15,1% wody krystalizacyjnej i przechodzi w rafinozę bezwodną, topiącą się przy 117–118°. Reszta wody z rafinozy wydziela się trudno dopiero przy 125–130°, przyczem już zachodzi częściowy rozkład rafinozy. Rafinoza przy mocnym ogrzewaniu rozkłada się i wywiązuje: CO, CO₂, CH₃COH, CH₃COCH₃, furfuroł, akroleinę, aldehyd benzoesowy itd., a wreszcie pozostaje: karmel, asamara itd.

Rafinoza, gotowana z wodą długo, ulega częściowej hydrolizie; otrzymują się roztwory optycznie czynne, redukujące płyn *Fehling'a*, gdy tymczasem niezmienną rafinoza nie redukuje tego płynu.

Pod działaniem ciał utleniających rafinoza zachowuje się podobnie, jak i sacharoza. Przy działaniu NO₃H na rafinozę powstaje z niej: kwas szczawiowy, cukrowy i śluzowy

Kwasu śluzowego

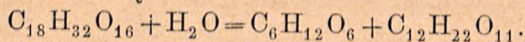


powstaje przy tem prawie stała ilość = 22–23%, co pozwala nawet oprzeć oznaczenie ilościowe rafinozy na tworzeniu się z niej tego kwasu.

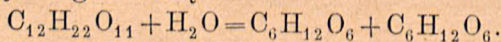
Alkalia, ziemie alkaliczne prawie nie działają na rafinozę.

Kwasy inwertują rafinozę: przy gotowaniu jej ze słabymi kwasami spada skręcalność roztworu, występuje zdolność redukowania płynu *Fehling'a*. Ponieważ przy tem, zależnie od czasu, wydziela się to 91,4%, to 70% monoz, przeto już *Pellet* i *Biard* doszli do wniosku, że rafinoza zawiera wiązania o różnej mocy, które częściowo słabszemi, a częściowo mocniejszymi kwasami rozerwane być mogą. Przy działaniu słabych kwasów w różnych warunkach pierwotna skręcalność rafinozy +104° spada na $[\alpha]_D = +52-54^\circ$. *Scheibler* i *Mittel-*

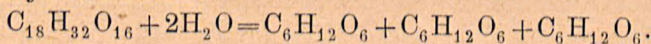
meier wykazali, że w tem stadyum rafinoza rozpada się na *d*-fruktozę i melibiozę.



Przy dalszem, mocniejszym działaniu kwasów, następuje dopiero hydroliza dalsza melibiozy, która znów rozkłada się na *d*-glukozę i *d*-galaktozę:



Całkowita zatem hydroliza rafinozy kwasami odbywa się w myśl równania:



Przez długie gotowanie rafinozy z kwasami rozkłada się ona i daje: kwas mrówkowy, kwas lewulinowy i ciała humusowe.

Rafinoza zinwertowana lub pierwotna ulega działaniu zwykłych drożdży i daje 39,8–40,5% alkoholu i 46,7% CO₂; z drożdżami *górnemi* niezmieniona rafinoza daje tylko 18,3% C₂H₅OH i 17,5% CO₂ t. j. w tym razie w przybliżeniu tylko 1/3 rafinozy ulega fermentacji. Tak samo zachowuje się *saccharomyces elipsoideus II*; gdy tymczasem drożdże z Saaz, z Froberg, dalej *Saccharomyces Vordermannii* fermentują rafinozę całkowicie, a *schizosaccharomyces octosporus* nie wywołuje wcale fermentacji w rafinozie.

Drożdże ananasowe, *monilia javanica*, *bac. aethaceticus*, *bac. aethacetosuccinicus*, *pneumococcus* fermentują rafinozę; *monilia candida* nie inwertuje, a tem samem nie może wywołać fermentacji w rafinozie.

Zinwertowana rafinoza mocno redukuje płyn *Fehling'a*, lecz w każdym razie nieco słabiej od cukru gronowego. *Preuss* przy 3-minutowem gotowaniu pomiędzy ilością mgr. znalezionej Cu(x) i ilością bezwodnej rafinozy (y) znajduje następującą zależność:

$$y = 5,5396 + 1,363x + 0,00005137x^2.$$

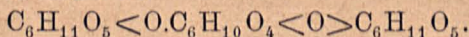
Według tego równania znajdujemy:

dla $y=10$	$x=19,2$	dla $y=150$	$x=211,1$
30	46,4	170	238,7
50	73,8	190	266,1
70	101,2	210	294,0
90	128,6	230	321,7
110	156,1	250	349,4
130	183,6		

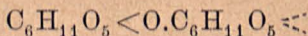
Liczby te jednak zachowują swą wartość tylko wtedy, gdy się zastosuje sposób inwersyi, podany przez *Herzfelda*.

Rafinoza daje szereg związków np. $C_{18}H_{21}(COCH_3)_{11}O_{16}$ topliwy przy $100-101^{\circ}$, okazujący $\alpha_D = -92,2^{\circ}$; rafinozany: $C_{18}H_{31}NaO_{16}$ i $C_{18}H_{31}NaO_{16} \cdot NaOH$, $C_{18}H_{31}KO_{16}$, $C_{18}H_{32}O_{16} \cdot BaO$, $C_{18}H_{32}O_{16} \cdot 2SrO \cdot H_2O$, $C_{18}H_{32}O_{16} \cdot 2CaO \cdot 5H_2O$, $C_{18}H_{32}O_{16} \cdot 3CaO$, $C_{18}H_{32}O_{16} \cdot 3PbO$ itd.

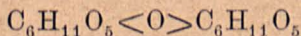
Poprzednio rafinozie nadawano wzory: $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 3H_2O$, $C_{36}H_{64}O_{32} \cdot 10H_2O$. *Loiseau* nadał jej wzór: $C_{18}H_{32}O_{16} + 5H_2O$, który później stwierdzono i ustalono. Jest ona zatem *heksotriozą*; ponieważ nie redukuje płynu *Fehling'a*, nie okazuje innych reakcyj cukrów, a rozpada się aż na trzy heksozy, przeto trzeba przyjąć, że w niej nie ma wolnej grupy karbonylowej CO, że grupy te zostały zużyte przy wiązaniu, zatem wzór rafinozy można napisać:



Powstająca i wydzielona z rafinozy melibioza $C_{12}H_{22}O_{11}$ okazuje reakcje cukrów, zatem zawiera wolny karbonyl, musi zatem posiadać wzór:



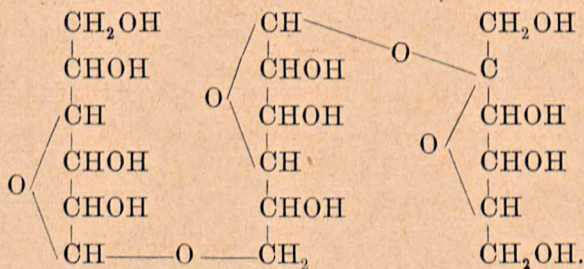
Z tego także koniecznie wynika, że rozszczepienie rafinozy na monozę i biozę przy pierwszej hydrolizie musi zachodzić w miejscu *dwukarbonylowego* wiązania $R < O > R$, gdyż, gdyby ono zachodziło w miejscu *jednokarbonylowego* wiązania $R < O \cdot R$, musiałyby powstawać bioza wzoru:



nie zawierająca wcale wolnego karbonylu, zatem nie mogłaby ona dawać reakcyj cukrów. Użyty w wzorze biozy znak $< >$ oznacza, że jedna z grup monozowych posiada *wolny* karbonyl CO, na razie wszystko jedno, czy ketozowy, czy aldozowy; znak znów $< O$ oznacza, że grupa monozowa z drugą grupą monozową łączy się za pomocą *jednego* tylko karbonylu, gdy tymczasem znak $< O >$ ma oznaczać, że przy połączeniu się dwóch grup monozowych *oba* karbonyle obu monoz biorą udział w wiązaniu.

Melibioza, na podstawie, że daje ozazon, podobną jest do bioz o grupie aldehydowej (laktozy) i zdaje się, że ta grupa aldehydowa COH należy do glukozy, gdyż przy reduk-

cy melibiozy amalgamatem sodowym powstaje *melibiotit*, który można uważać za bezwodnik, powstający z heksozy i heksitu i który przy hydrolizie daje jedną tylko galaktozę. Z trzech grup heksozowych rafinozy, grupa glukozy stoi zatem w środku cząsteczki: jest ona z jednej strony połączona z resztą galaktozy, podobnie, jak to ma miejsce w laktozie, z drugiej zaś strony łączy się z resztą fruktozy, podobnie, jak w sacharozie. *Scheibler* i *Mittelmeier* przypisują rafinozie budowę:



Maltoza i izomaltoza.

Kiedy dwa poprzednie cukry: sacharoza i rafinoza odgrywają ważną rolę w cukrownictwie głównie, to znowu w gorzelnictwie, piwowarstwie i drożdżarstwie głównym, podstawowym cukrem staje się maltoza, a w ostatnich czasach na widownię zaczyna występować i izomaltoza. To też główniejsze cechy tych cukrów podać tu należy ze względu na dalsze ich oznaczanie przy analizach.

§. 32. Występowanie i powstawanie maltozy. *Saussure* jeszcze w r. 1819 otrzymał maltozę i dokładnie opisał jej postać krystaliczną. *Dubrunfaut* zauważył pierwszy w r. 1847, że maltoza powstaje z krochmalu pod działaniem diastazu, fermentu zawartego w słodzie; na podstawie głównie optycznych własności przyszedł on do przekonania, że otrzymywany działaniem diastazu, względnie słodu, cukier z krochmalu nie jest cukrem, otrzymywanym z krochmalu działaniem kwasów, nie jest glukożą, lecz zupełnie odrębnym cukrem — maltozą.

To odkrycie *Dubrunfaut*'a przez długi czas nie zwróciło na siebie należytej uwagi; dopiero w r. 1874 *O'Sullivan* i *E. Schultze* odkryciu temu nadali należyte znaczenie — odtąd zaczęto

racyjonalnie tłumaczyć zjawiska zcukrzania w gorzelnictwie i piwowarstwie.

Maltoza, o ile się zdaje, dość często występuje w roślinach, chociaż dotąd w niewielu zaledwie razach wydzielono ją jako taką. Ma ona być w liściach *tropaeolum majus*, w strąkach soi; sól zielony prócz innych cukrów, zawiera 0,70—1,98% maltozy; jedni uczeni przyjmują mniej maltozy w słodzie zielonym, drudzy wprost przeczą jej tam występowaniu. W słodzie suszonym, zkarmelizowanym przyjmuje się maltozy 20—30%, a niekiedy 35—50% na wagę rozpuszczalnych węglowodanów. Fabryczna glukoza stała, czy płynna zawiera wiera również znaczne ilości maltozy. Powstawanie maltozy z krochmalu odbywa się pod działaniem *diastazu*, który *Pagen* i *Persoz* wydzielili ze słodu. Proces ten działania diastazu od czasu *Dubrunfaul*'a do obecnej chwili był i jest przedmiotem licznych badań, z tego względu, że proces ten jest podstawą słodownictwa, gorzelnictwa, piwowarstwa, drożdżarstwa itd. Diastaz na krochmal jęczmienny, pszenny działa bezpośrednio, krochmal kartoflany opiera się takiemu działaniu — lecz każdy gatunek krochmalu, po odpowiednim skłajstrowaniu, *rozpuszcza* się i *zcukrza* pod działaniem diastazu, a rezultatem zcukrzania krochmalu jest 80% maltozy i 20% dekstryn, jeżeli zcukrzanie prowadzi się odpowiednio. Ponieważ diastaz, prócz siły rozpuszczania i zcukrzania krochmalu, posiada jeszcze zdolność *inwersyjną* t. j. przemienia dekstrynę na maltozę lub może glukozę, przeto przy mocniejszym, dłuższym działaniu diastazu na krochmal, można prawie całkowicie zamienić ten ostatni na cukier, a cukier następnie drożdżami przefermentować na alkohol i CO₂ i fakt ten jest nadzwyczaj ważny dla gorzelnictwa, gdzie chodzi o to, aby możliwie całą ilość wziętego krochmalu ostatecznie przeprowadzić w alkohol; dla piwowarstwa fakt dokładnego zcukrzania krochmalu, otrzymania tylko cukru fermentującego jest pod-rzędniejszej wagi, gdyż gotowe piwo może zawsze zawierać i zawiera mniejsze lub większe ilości maltozy i dekstryny. W ostatnich latach zwrócił *Lintner* uwagę, że przy zcukrzaniu krochmalu diastazem powstaje, prócz maltozy i dekstryny, jeszcze izomaltoza — lecz spostrzeżenie to wymaga dalszych badań i obecnie kwestya izomaltozy jest w zawieszeniu.

§. 33. Otrzymywanie maltozy. *Cuisinier* otrzymuje maltozę w następujący sposób: 100 gr krochmalu w 1 litrze wody kłajstruje jak najdokładniej, oziębia do 75° i dodaje 10^{cc} wyciągu słodowego, który otrzymuje przez dwurazowe nalanie po 200^{cc} wody na 100 gr słodu zielonego; temperatura rozpuszczania krochmalu nie powinna spaść poniżej 70°C, a z drugiej strony nie powinna przekroczyć 75°. Po rozpuszczeniu krochmalu studzi się roztwór do 50°, dodaje 80^{cc} powyższego wyciągu słodowego i trzyma płyn przez 10 godzin przy 48—50°C. Po odparowaniu płynu pozostaje syrop, który z czasem zastyga, szczególnie, gdy dodać do niego gotowych kryształów maltozy. Po 24 godzinach zwykle cała masa zastyga i z alkoholu może być łatwo przekrystalizowaną. Według powyższego sposobu ma się otrzymywać 94—96% maltozy ze 100 cz. krochmalu.

Cuisinier podaje też sposób otrzymania maltozy następujący: 50 gr najczystszego, obojętnie działającego krochmalu zadaje 200^{cc} wody ogrzanej do 40° i dobrze mięsza; do mięszaniny tej dopuszcza stałym strumieniem 700^{cc} wody wrzącej — otrzymaną rzadź bez klusków, bez stałych skupień, przeświecającą, nie opalizującą oziębia do 50°; do tak oziębionego płynu dodaje 50^{cc} świeżego wyciągu słodowego, otrzymanego słabem wyciskaniem w podwójnej ścierce lnianej ze słodu zielonego, moczzonego przez 4 dni z 4 częściami wody; wyciąg słodowy wyciśnięty ma być filtrowany przez bibułę. Następuje szybkie rozpuszczanie krochmalu, które się przyspiesza mięszaniem; po kilku minutach dopełnia się wszystko do litra, dodaje 1 gr chloroformu i pozostawia przy 50° na czas tak długi, dopóki oznaczenie ciężaru właściwego nie wskaże zupełnego zcukrzenia. Płyn, odfiltrowany od nieznacznego osadu, gotuje się z węglem z krwi, a następnie w próżniowarze zagęszcza na syrop, syrop ten rozciera się z niewielką ilością kryształków maltozy. W stosunkowo krótkim czasie cała masa twardnieje, a maltozę tak otrzymaną oczyszcza się wyciskaniem i przekrystalizowywaniem.

Herzfeld bierze 500 gr krochmalu rozciera z 500 gr wody o 30°, do mięszaniny dodaje z wolna 4 litry wody wrzącej, oziębia kłajster do 60° i dodaje wyciąg słodowy, otrzymany przez wyciąganie 100 gr słodu suszonego 500 gr wody o 30—40°.

Po 2 godzinnem działaniu, w czasie którego ściśle się się utrzymuje temperaturę 60° , filtruje się płyn, zgęszcza do $\frac{3}{4}$ litra i dodaje do filtratu tyle 87% -wego alkoholu, aby zawartość jego w roztworze wynosiła $60-70\%$; płyn alkoholowy pozostawia się w naczyniu zamkniętem na 24 godzin; po upływie tego czasu zlewa się roztwór z wydzielonych i osiadłych na dnie, dekstryn, oddestylowyywa z płynu alkohol i resztę podparowyywa na rzadki syrop; syrop otrzymany gotuje się w naczyniu z oziębiaczem odwróconym z litrem alkoholu $87-90\%$ -wego — przyczem tylko maltoza przechodzi do roztworu. Ostudzony płyn zostawia się w naczyniu zamkniętem znowu przez 24 godzin w spokoju, poczem wszystko filtruje się, filtrat zgęszcza się na syrop, a reszcie alkoholu daje się zwolna ulatniać przy $20-25^{\circ}$. Maltoza wydziela się przytem w postaci skupień brodawkowatych lub delikatnego białego proszku; tak wydzieloną maltozę przekrystalizowyywa się jeszcze raz z 85% -ego alkoholu. Jeżeli syrop maltozowy rozetrzeć z gotowymi kryształami maltozy i zostawić w cienkiej warstwie n. p. na płaskim talerzu na czas dłuższy, od czasu do czasu przemieszczać, wtedy po upływie już 8 dni cała masa się zestala; stałą tę masę rozciera *Herzfeld* z CH_3OH na rzadź, prasuje ją, a pozostałość przekrystalizowyywa tak często z mocnego $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, aż otrzymany roztwór maltozy będzie zupełnie bezbarwnym.

Soxhlet rozciera 2 kg krochmalu z 9 litrami zimnej wody i klajstruje krochmal na kąpeli wodnej; następnie oziębia do $60-65^{\circ}$, dodaje wyciąg słodowy, otrzymany przy 40° ze $120-140$ gr. słodu powietrznego; mieszaninę klajstru i wyciągu słodowego utrzymuje przy 60° przez 1 godzinę, następnie ogrzewa do zawrzenia, filtruje na gorąco i filtrat w płytkich naczyniach zagęszcza na syrop. Otrzymany syrop gotuje kilkakrotnie z 90% -ym alkoholem, a w końcu część wyciągu z alkoholem absolutnym; ostatni ten wyciąg zagęszcza na rzadki syrop; w krótkim czasie wykrystalizowyywa nie czysta maltoza. Wyciągi z 90% -go $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ mocno podgęszcza i po ostudzeniu dodaje poprzednio wykrystalizowaną nie czystą maltozę i dobrze wszystko rozciera; po 3--5 dniach cała masa się zestala; zestaloną masę rozciera się z CH_3OH , przemywa CH_3OH i wyciska. W celu dalszego oczyszczenia rozpuszcza

się 100 gr. suchej, wyciśniętej maltozy w 30^{cc} ciepłej wody, dodaje 260^{cc} 90^o/_o-wego alkoholu, ogrzewa do wrzenia, filtruje i krystalizuje; albo też rozpuszcza się 100 gr. wyciśniętej maltozy w 24^{cc} wrzącej wody, dodaje 600^{cc} CH₃OH, gotuje, filtruje na ciepło i wykrystalizowuje.

Patent *Dubrunfaut-Cuisinier*'a technicznego otrzymywania maltozy w zarysie polega: na moczeniu materiałów surowych w przestrzeni rozrzedzonej, przyczem woda ma być dokładnie obojętną, na dodawaniu 5–10^o/_o zupełnie klarownego, filtrowanego wyciągu słodowego przy temperaturze stopniowo podnoszonej do 80^o, przyczem diastaz ma działać 30–40 minut, na następnym ogrzewaniu płynu w parniku przez 30 minut pod ciśnieniem 1¹/₂ atmosfery, w końcu na dodaniu wyciągu klarownego i filtrowanego z 10–20% słodu, wyciąg ten ma działać przy 48–50^o. Ilość słodu i czas działania normuje się ilością maltozy, którą się ma otrzymać. Przy ostatnim zcukrzaniu przy 48–50^o mogą występować różne fermentacye — dla zapobieżenia im potrzeba płyny filtrować przez prasy papierowe i utrzymywać antiseptycznie.

§. 34. Fizyczne własności maltozy. Maltoza bezwodna posiada wzór C₁₂H₂₂O₁₁, który sprawdzono badaniami kryoskopijnymi; krystalizuje też maltoza z jedną cząsteczką wody, wtedy posiada wzór C₁₂H₂₂O₁₁+H₂O i przedstawia się w postaci igiełek lub cienkich, ostrych słupków. Wodę krystalizacyjną utrzymuje ona bardzo mocno; traci ją dopiero w próżni powyżej 100^o; w powietrzu traci wodę przy 100–110^o, przyczem już zaczyna się rozkładać i brunatnieć; maltoza bezwodna jest bezkształtną, szklistą i mocno hygroskopijną, przy staniu na powietrzu wciąga wodę i przechodzi w ciało składu: C₁₂H₂₂O₁₁+H₂O.

Maltoza krystaliczna rozpuszcza się łatwo w wodzie, w alkoholu i alkoholu metylowym; w stężonym alkoholu jest ona mniej rozpuszczalną od glukozy. Ciepły 95^o alkohol rozpuszcza tylko 5% maltozy. *Salomon* dla wodnych roztworów, zawierających od 1 do 40 gr. bezwodnej maltozy w 100^{cc}, znajduje następujące gęstości przy 17·5^o C:

1 — 1,00393	9 — 1,03515
2 — 1,00785	10 — 1,03900
3 — 1,01177	15 — 1,05827
4 — 1,01568	20 — 1,07740
5 — 1,01953	25 — 1,09650
6 — 1,02340	30 — 1,11550
7 — 1,02733	35 — 1,13440
8 — 1,03122	40 — 1,15320

H. Ost otrzymał następujący związek pomiędzy ciężarami właściwymi a zawartością maltozy w wodnych roztworach dla 20° C:

d_{20}°	gramy w 100 ^{cc} roztworu	gramy w 100 gr. roztworu	d_{20}°	gr. w 100 ^{cc} roztworu	gramy w 100 gr. roztworu
1,005	1,78	1,77	1,045	12,10	12,72
1,010	3,07	3,05	1,050	13,39	13,30
1,015	4,36	4,31	1,055	14,68	13,89
1,020	5,65	5,54	1,060	15,97	15,05
1,025	6,94	6,75	1,065	17,26	16,20
1,030	8,23	7,95	1,070	18,55	17,34
1,035	9,52	9,15	1,075	19,84	18,46
1,040	10,81	10,35	1,080	21,13	19,57

Brown i *Heron* znajdują, iż przy 15·5° nasycony roztwór, zawierający w 100^{cc} roztworu 6,0655 gr. bezwodnej maltozy, okazuje ciężar właściwy=1,01992. Dla krystalicznej maltozy znalazł *Cuisinier* $d=1,61$.

Maltoza należy do ciał bardzo łatwo dyfundujących; posiada ona zdolność rozpuszczania wielu ciał organicznych i nieorganicznych. Tak n. p. według *Kruga* 100 gr. roztworu maltozy o

10	20	30	40	50 procentach
rozpuszcza przy 15°				
363,63	185,40	119,90	78,35	46,17 gr. acetonu
przy 25°				
348,09	181,17	115,99	74,73	42,95 " "
przy 35°				
342,03	176,86	112,37	70,53	39,82 " "

Maltoza skręca płaszczyznę światła spolaryzowanego na prawo; dawniejsze oznaczenia właściwej skręcalności maltozy

dały rezultaty, zmieniające się w rozległych granicach — znajdowano bowiem na $[\alpha]_D = +136,4^\circ$ do $+151,0^\circ$. Tak znaczne różnice w rezultatach pochodziły już to od niezupełnej czystości branych do oznaczeń preparatów, już to od wpływu temperatury na skręcalność, już wreszcie od samego wpływu stężenia roztworów. Dokładniejsze oznaczenia skręcalności maltozy wykonał *Meissl*. Jeżeli p oznacza procent wagi rozpuszczonej bezwodnej maltozy, a t temperaturę, wtedy zależność skręcalności od stężenia roztworów i temperatury według *Meissl*'a wyrazić można wzorem:

$$\alpha_D = 140.375 - 0.01837p - 0.095t,$$

w którym $p=5-35\%$ i $t=15-35^\circ$. Zakładając w tym wzorze $p=100$, wtedy otrzymamy dla bezwodnej maltozy przy $17,5^\circ - \alpha_D = 136,9^\circ$, a na każdym 10° wzrostu temperatury spada α_D w przybliżeniu na $1,5^\circ$. Wzór, wyrażający zależność skręcalności od stężenia roztworów i ich temperatury, sprawdza *Meissl* następującymi doświadczeniami:

p	d _{17,5°}	[α] _D przy							
		15°		17,5°		25°		35°	
		znal.	obl.	znal.	obl.	znal.	obl.	znal.	obl.
4,95	1,01961	138,67	138,86	138,46	138,62	137,97	137,91	137,08	136,96
9,70	1,03928	138,79	138,77	138,54	138,53	137,84	137,82	136,95	136,87
18,65	1,07777	138,56	138,61	138,33	138,37	137,57	137,66	136,75	136,76
18,67	1,07779	138,68	138,61	138,40	138,37	137,68	137,66	136,79	136,71
19,68	1,08281	138,70	138,59	138,30	138,35	137,59	137,64	136,66	136,69
19,91	1,08309	138,50	138,58	138,39	138,34	138,55	137,63	136,61	136,68
33,86	1,14873	138,35	138,33	138,12	138,09	137,33	137,38	136,38	136,43
34,72	1,15361	138,26	138,31	138,00	138,07	137,29	137,36	136,37	136,41
34,95	1,15500	138,34	138,31	138,11	138,07	137,40	137,36	136,48	136,41

Roztwory maltozy wykazują własność zmiennej rotacji t. zw. multirotację, a głównie rotację częściową, która dopiero po dłuższym czasie dochodzi do swego maximum. *Meissl* znalazł, że maltoza wykazuje zjawiska rotacji połówkowej. Otrzymał on rezultaty:

c	α _D						
	5 min.	1 godz.	4 godz.	7 godz.	8 godz.	24 godz.	4 dni
15,61	122,6	126,2	132,0	137,0	137,2	138,3	138,3
18,94	122,5	127,4	133,0	137,6	138,2	138,2	138,3
19,4	122,0	127,0	135,0	138,0	138,3	138,3	138,2

Parcus i *Tollens* badali zjawiska częściowej rotacji na dwóch różnych próbkach maltozy i otrzymali następujące rezultaty:

I maltoza		II maltoza			
$t=20^\circ$ c=10.040 krystal. c=9.537 bezwodn.		$t=20^\circ$ c=9.679 krystal. c=9.195 bezwodn.		$t=20^\circ$ c=10.320 krystal. c=9.804 bezwodn.	
czas	$(\alpha)_D$ dla bezwodnej maltozy	czas	$(\alpha)_D$ dla bezwodnej maltozy	czas	$(\alpha)_D$ dla bezwodn. maltozy
8 min.	119·36 ^o	14 min.	121 16 ^o	6 min.	118·75
10 "	120·27	16 "	122·29	8 "	119·46
15 "	121·01	20 "	123·23	10 "	120·34
20 "	121·72	25 "	124·55	12 "	120·69
30 "	123·35	30 "	125·68	15 "	121·22
45 "	125·17	40 "	127·56	20 "	122·28
1 godz.	128 07	50 "	129·44	30 "	124·04
1 ¹ / ₂ "	130 97	1 godz.	130 57	50 "	127 04
2 "	132·97	1 ¹ / ₄ "	132·63	1 godz.	128·81
2 ¹ / ₂ "	134·05	1 ³ / ₄ "	134·71	1 ¹ / ₂ "	131·45
3 "	134·96	2 "	135·27	2 "	133·22
5 "	136 52	2 ¹ / ₄ "	135·65	3 "	135·16
7 "	136·72	3 ³ / ₄ "	136·40	4 ¹ / ₂ "	136·40
9 "	stała 136·96	5 "	stała 136·87	6 "	stała 136·75

Stałą końcową skręcalność otrzymać można prędzej przez ogrzanie roztworu lub dodanie nie wielkiej ilości amoniaku. Maltoza rozpuszczona w stężonym NH_4OH okazuje znów znacznie mniejszą skręcalność: po 10 min. $\alpha_D = +126,1^\circ$, po 7¹/₂ godz. $\alpha_D = +123,9^\circ$ a po 24 godz. $\alpha_D = +118,1^\circ$.

Prawdopodobnie w powyższym wypadku zachodzi rozkład maltozy lub nieokreślone bliżej przegrupowanie w cząsteczce. Wogóle zmienność rotacji objaśnia się przejściem ciała cukrowego z jednej w drugą modyfikację. A zjawiska takie daje nie tylko maltoza, lecz i inne ciała n. p. arabinoza, d-glukoza i t. d.

Ciekawym dla maltozy jest fakt, że pod wpływem NaOH , KOH , o ile te na maltozę chemicznie nie działają, nie zmienia ona swej skręcalności. Ocet ołowiowy wpływa na

znaczne zmniejszenie skręcalności maltozy; znów dodatek aldehydu benzoesowego ma zwiększać skręcalność maltozy.

Ciepło spalania wodnej maltozy przy stałej objętości wynosi 3721,8 kal. na 1 gr. i 1333,8 kal. na 1 gram-cząsteczkę; przy stałym ciśnieniu 1339,8 kal. na 1 gram-cząsteczkę; a ciepło powstawania 616,2 kal. Też same wartości dla bezwodnej maltozy wynoszą: 3949,3, 1350,7, 1350,7 i 536,3. Ciepło rozpuszczalności 1 gram-cząsteczki wodnej maltozy wynosi -3654 kal., albo na 1 gram -10.15 kal. Pobranie wody krystalizacyjnej towarzyszy wydzielению ciepła $+10.9$ kal.

Inne fizyczne własności maltozy są mało zbadane: zdolność jej dyfuzyjna ma być bardzo znaczną, wewnętrzne tarcie ma być mniejszem od tarcia wewnętrznego sacharozy; własności kapilarne, współczynniki łamliwości światła dla maltozy są dotąd nie powyznaczone; podobnie rzecz się ma i z innymi własnościami fizycznymi tego cukru, pomimo, że jest on nader ważnym cukrem i że na bliższe poznanie go ze wszech miar zasługuje.

§. 35. Chemiczne własności maltozy. Maltoza ogrzewana do $100-110^{\circ}$ brunatnieje t. j. ulega już częściowemu rozkładowi; przy suchej dystylacji, zdaje się, daje te same produkty rozkładu, co dekstroza.

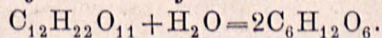
Wodne roztwory maltozy mogą być odparowywane na kąpeli wodnej bez zmiany; jednakowoż długie ogrzewanie takich roztworów, szczególnie pod zwiększonym ciśnieniem, prowadzi do częściowego rozkładu maltozy, przyczem powstaje furol, kwasy i ciała niezbadane, bardzo trudno lub wcale nie redukujące płynu *Fehling'a*. W roztworach kwaśnych ma być maltoza bardziej wytrzymałą na działanie ciepła.

Ciała utleniające zmieniają maltozę bardzo łatwo: płyn *Fehling'a* rozkłada się z łatwością przez maltozę. Po zredukowaniu płynu *Fehling'a*, roztwór zakwaszony kwasem solnym posiada zdolność do dalszego zredukowania tego płynu i to zdolność dwa razy większą, niż ją miał pierwotny roztwór. Mięszanina chromowa daje z maltozy dość wiele furolu. Przy ostrożnem działaniu bromu daje maltoza kwas *maltobionowy* $C_{12}H_{22}O_{12}$; przy energiczniejszym działaniu bromu, chloru, tlenku srebra powstaje z maltozy kwas d-glukonowy i d-cukrowy. Maltoza nie redukuje płynu *Barfoëd'a* i tem się wyróżnia od glukozy

i lewulozy. Mocno amoniakalny roztwór maltozy po kilku dniach brunatnieje i rozkłada się. Bardzo szybko takie brunatnienie i rozkład zachodzi przy ogrzewaniu alkalicznych roztworów maltozy lub przy wystawieniu ich na działanie promieni słonecznych; tworzą się wtedy kwasy: węglowy, mrówkowy i mlekowy. Przy ogrzewaniu roztworów maltozy z mlekiem wapiennym powstaje z niej *malto-sacharyna* v. *izosacharyna*; rozcieńczone alkalia znoszą całkowicie skręcalność maltozy, wytwarzają z niej ciała bliżej nie zbadane. Roztwór 10 gr. maltozy w 50^{cc} wody, ogrzewany przez 3 godziny do 100° z 10^{cc} norm. KOH, daje d-glukozę, d-mannozę i mocno prawoskrętne niefermentujące ciało, uważane za bezwodnik cukru gronowego; tak samo też działa i wodnik ołowiowy.

Hydroliza maltozy. Jeżeli 5 gr. maltozy zadamy 20^{cc} HCl = 1,17 i pozostawimy na kilka dni, wtedy powstanie mocno prawoskrętne, bliżej niezbadane ciało; przy staniu maltozy przez kilka miesięcy z nadmiarem mocnego SO₄H₂ ma przechodzić maltoza w izomaltozę, lecz reakcja ta nie została bliżej zbadana; prócz tego powstaje tu cały szereg innych ciał, podobnie jak i przy d-glukozie, między nimi występują i małe ilości furołu.

Przy działaniu długiemi gorącymi, rozcieńczonymi kwasów mineralnych ulega maltoza hydrolizie, jednak trudniej od sacharozy, a łatwiej od laktozy — rezultatem hydrolizy jest d-glukoza:



Hydrolizie tej odpowiada wydzielenie ciepła +3,3 kal., a produkt zhydrolizowany lub zinwertowany okazuje $\alpha_D = +54.71^\circ$, co z góry przewidywać było można.

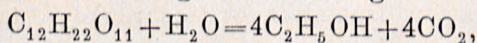
Hydrolizę można w następujący skutecznie sposób: 1 gr. maltozy w 100^{cc} wody i 5^{cc} dymiącego HCl lub 3%-ego SO₄H₂ ogrzewa się na kąpeli wodnej przez 3 godziny — otrzymano 98.6% wydatku teoretycznego. *H. Ost* ogrzewa na kąpeli wodnej przez 5 godzin 1 gr. maltozy ze 100^{cc} 1–2%-ego HCl i otrzymuje 98.0–98.4% d-glukozy. Przy działaniu 1%-ego SO₄H₂ na 5%-y roztwór maltozy w 70–90° w ciągu 53 godzin nie zachodzi wcale inwersja; również 1/2–1%-y roztwór maltozy z 0,2%-ym HCl przez 36 godzin w 38° nie wykazuje śladów inwersji. Przy ogrzewaniu maltozy z 0,2%-ym HCl lub 1%-ym kw. szczawiovym do 100° resp. 110°

następuje inwersja i częściowy rozkład maltozy; równoważna ilość kw. mlekowego nawet w 110° nie wywiera żadnego na maltozę działania; 5–10%-wy roztwór kwasu winowego przy wrzeniu przez 5 godzin inwertuje maltozę zaledwie do połowy. Bezwodnik węglowy nawet pod ciśnieniem i w 100° nie inwertuje maltozy.

Jeżeli maltozę gotować długo z rozcieńczonymi kwasami, wtedy tworzy się kwas mrówkowy, lewulinowy, inne kwasy, oraz powstają ciała humusowe.

Kwas azotowy utlenia maltozę na kwas d-cukrowy; a kwas solny rozpuszczony w alkoholu metylowym tworzy z maltozy dość wiele α -metyloglukozydu.

§. 36. Zachowanie się maltozy względem fermentów i enzymów. Drożdże piwne wywołują w roztworach maltozy bardzo łatwo i bardzo szybko fermentację t. j. rozkład jej na alkohol, bezwodnik węglowy i inne produkty uboczne. Fermentacja ta zachodzi głównie według równania:



przyczem ze 100 cz. maltozy wodnej resp. bezwodnej otrzymano 48,4 resp. 51,1 cz. C_2H_5OH i 46,6 resp. 49,0 cz. CO_2 , a dalej 3,7 resp. 3,9 cz. kwasu bursztynowego i gliceryny oraz 0,8–0,9 cz. innych produktów fermentacji. Fermentacji tej towarzyszy wydzielanie się ciepła na zewnątrz, które *Brown* ocenia na 21,4 kal. na 1 gram-cząsteczkę lub 119,2 kal. na 1 gram maltozy. Fermentacja maltozy szczególnie wtedy zachodzi dokładnie, gdy drożdże piwne znajdują się w odpowiednich dla nich warunkach

Różne drożdże winne, a szczególnie z win południowych również wywołują dokładną fermentację maltozy; zwykle drożdże winne albo wcale, albo trudno i niedokładnie fermentują maltozę. Z czystych drożdży *Sacharomyces cerevisiae* Hans., sacharom. *pasteurianus* I–IV i sacharom. *elipsoideus* I–II wywołują łatwo i dokładnie fermentację maltozy; drożdże chińskie *Pombe*, *Logos* i t. d. również fermentują maltozę; natomiast nie rozkładają maltozy następujące gatunki drożdży: *Sacharom. Ludwiggii*, *S. Marxianus*, *S. exiguus* Reess'a, *Sach. niger*, *S. membranaefaciens*, *S. Bailii*, *S. Zopfii*, *Sach. anomalus* i t. d. i t. d.

Zymaza drożdżowa fermentuje maltozę łatwo, szybko i dokładnie, zymaza soku burakowego, zymaza soku trzuskowego również wywołuje fermentację w maltozie.

Bourquelot porównywał fermentację maltozy i fruktozy i zauważył, że przy 10–11° oba cukry fermentują jednakowo szybko, przy wyższej temperaturze fruktoza fermentuje o wiele prędzej od maltozy, a w 40–41° maltoza wcale nie jest drożdżami atakowana. Jeżeli w mieszaninie znajdują się równe ilości obu cukrów, to fruktoza przefermentuje prędzej; gdy jest nadmiar maltozy, a mało fruktozy, to przefermentują one mniej więcej w jednym czasie, gdy prócz tego w płynie jest wiele alkoholu, to maltoza fermentuje prędzej od fruktozy.

Wobecności dekstryn n. p. w brzeczkach piwnych maltoza nie dokładnie fermentuje, nawet drożdże Logos lub Frobergskie nie mogą jej dokładnie zfermentować; drożdże Saazkie, działając przy wyższej temperaturze, hydrolizują z maltozy dają cukier gronowy, który pozostawiają nierozłożonym.

Inwertyna drożdżowa nie hydrolizuje maltozy, na tej podstawie przypuszcza się, że drożdże bezpośrednio fermentują maltozę. *Bourquelot* jednak wykazał, że drożdże zadane chloroformem tracą zdolność wywoływania fermentacji, a posiadają jednak zdolność hydrolizowania maltozy wskutek zawartości specjalnego enzymu t zw. *maltoglukazu*. W drożdżach zatem trzeba odróżnić dwa enzymy: inwertynę i maltoglukaz. Jeżeli zatem n. p. Sach. Marxianus wywołuje fermentację tylko w sacharozie, a nie fermentuje maltozy, to znaczy, że zawiera on inwertynę, a nie zawiera maltoglukazu; schizosach. octosporus zachowuje się wprost odwrotnie: nie fermentuje sacharozy, więc nie zawiera inwertyny, a fermentuje maltozę, — zawiera więc maltoglukaz.

Maltoglukaz w różnych drożdżach nie jest identycznym, nie jest jednym i tym samym enzymem i nie jest jednakowo czułym na działania różnych czynników, jak alkohol, chloroform, tymol, ciepło i t. d. W równych innych warunkach hydrolizuje on maltozę w granicach 10–35° proporcjonalnie do wysokości temperatury; optimum temperatury dla niego wynosi 40°; przy 55° zostaje zabijanym.

W sokach buraków, kartofli, kielkującej kukurudzy, jęczmienia, żyta, pszenicy występują inne podobne do malto-

glukazu enzymy, których optimum temperatury wynosi 57—60°, których brak w źdźbłach traw; występują też one w świetle zwierzęcym w różnych sokach i w różnych organach. Nawet niższe organizmy, jak grzybki pleśniowe, grzybki pączkujące, rozdzielcze wykazują obecność podobnych malto-glukazów.

Maltoza pod działaniem różnych mikroorganizmów ulega łatwo fermentacji kwasowej, może wydać kwas mlekowy, masłowy, octowy, śluzowy, szczawiowy, bursztynowy, cytrynowy i t. d.

§. 37. Związki maltozy. Podobnie, jak sacharoza, tak i maltoza daje szereg związków, z których pewne są charakterystyczne i ważne dla wyróżnienia jej z szeregu innych ciał cukrowych.

Ośmionitromaltoza, $C_{12}H_{14}(NO_2)_8O_{11}$, przedstawia igielki, topiące się w 163—164° z rozkładem; na powietrzu ciało to również się rozkłada, tworzy kwas szczawiowy, co nadaje jakby pozór wietrzenia temu ciału. Roztwór 3,5% w occie lodowatym daje $\alpha_D^{20} = +128.6^\circ$ i redukuje na gorąco płyn *Fehling'a*.

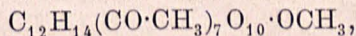
Ośmioacetylomaltoza, $C_{12}H_{14}(CH_3 \cdot CO)_8O_{11}$ otrzymuje się przez dłuższe gotowanie maltozy z bezwodnikiem octowym i suchym octanem sodowym. Wykryształowane z alkoholu ciało przedstawia igły, słupki i pryzmy, topiące się w 152—157°, gorzkawe; rozpuszczalne w alkoholu, eterze, benzolu, chloroformie i t. d. Roztwory te skręcają płaszczyznę polaryzacji na prawo; w wodzie i dwusiarczku węgla nie rozpuszcza się ośmioacetylomaltoza; roztwory jej nie redukują płynu *Fehling'a*. Związek ten ma występować w dwóch odmianach, jednak należycie nie scharakteryzowanych.

Siedmioacetylochloromaltoza, $C_{12}H_{14}(CH_3CO)_7ClO_{11}$ otrzymaną została w dwu odmianach: jedna z punktem topliwości 118—120° i $\alpha_D = -159^\circ$, druga z punktem topliwości 66—68° i $\alpha_D^{20} = +176—178^\circ$. Ciała te otrzymać można przez rozpuszczenie maltozy w bezwodniku octowym, nasycenie roztworu oziębionego do -21° suchym gazowym HCl i pozostawienie tego roztworu przez dłuższy czas w rurach zatopionych.

Acetonitromaltoza, $C_{12}H_{14}(CO \cdot CH_3)_7NO_2O_{11}$ powstaje działaniem NO_3H na chloroformowy roztwór ośmioacetylomaltozy. Krystalizuje w pryzmy, topiące się przy 93—95°, łatwo roz-

puszcza się w alkoholu, acetonie, octanie etylowym, chloroformie; w wodzie jest trudno rozpuszczalną. Okazuje $\alpha_D^{19} = +149.18^\circ$.

α -Maltozometylat, $C_{12}H_{21}O_{10} \cdot OCH_3$ powstaje przy zmydłaniu wodą barytową siedmioacetylomaltozo-metylatu:



a ten znów działaniem Ag_2CO_3 na roztwór w alkoholu metylowym α -siedmioacetylochloromaltozy, topiącej się w $118-120^\circ$. Krystalizuje w cienkie blaszki, topiące się w $125-127^\circ$ i łatwo rozpuszczalne w alkoholu metylowym.

β -Maltozometylat otrzymano zmydłaniem wodą barytową β -siedmioacetylomaltozometylatu $C_{27}H_{38}O_{18}$; krystalizuje z alkoholu w próżni w postaci igielek, pozrastających koncentrycznie, topiących się w $92-95^\circ$, rozkładających się w 100° ; jest słodkawy, bardzo rozpuszczalny w wodzie, a prawie nierozpuszczalny w innych płynach; okazuje $\alpha_D^{20} = +70^\circ$. Po inwersji redukuje płyn *Fehling'a*; działaniem emulsyny rozkłada się na maltozę i CH_3OH ; pod działaniem zaś wyciągu drożdżowego rozpada się na d-glukozę i β -glukozometylat.

Siedmiooctan β -metylomaltozydu $C_{27}H_{38}O_{18}$ otrzymali *Fischer* i *Armstrong* z β -siedmioacetylochloromaltozy działaniem Ag_2CO_3 , a *Koenigs* i *Knorr* z β -acetonitromaltozy działaniem $BaCO_3$. Krystalizuje on w krzaczki, złożone z długich, bezbarwnych, połyskliwych igieł, topiących się w $128-129^\circ$, prawie nierozpuszczalnych w wodzie, rozpuszczalnych zaś w alkoholu, eterze, acetonie, occie lodowatym i ligroinie. Okazuje $\alpha_D^{20} = +60.46'$, nie redukuje płynu *Fehling'a*, a wodą barytową zmydla się na β -metylomaltozyd.

α -Etylomaltozyd w postaci siedmioacetylowego związku otrzymał *Foerg* z α -siedmioacetylochloromaltozy działaniem Ag_2CO_3 ; przedstawia blaszki lub igły, spiekające się w 1.8° , topiące się w 123° , rozpuszczalne w alkoholu, eterze i ligroinie.

β -Fenolmaltozyd, $C_{12}H_{21}O_{10} \cdot O \cdot C_6H_5$, otrzymuje się przez zmydlenie wodą barytową związku $C_{12}H_{14}(CO \cdot CH_3)_7O_{10} \cdot O \cdot C_6H_5$. Krystalizuje z wody w postaci bezbarwnych pryzm, topiących się w 96° . Rozpuszcza się łatwo w wodzie, alkoholu etylowym i metylowym; a jest prawie nierozpuszczalny w octanie etylowym. Okazuje $\alpha_D^{20} = +34^\circ$.

Sam zaś związek $C_{12}H_{14}(CO.CH_3)_7O_{10}.O.C_6H_5$ powstaje działaniem C_6H_5ONa na β siedmioacetylobromomaltozę i krystalizuje z alkoholu lub ligroiny w białe igły, topiące się w 156° , łatwo rozpuszczalne w gorącym alkoholu, trudno zaś w zimnym, w wodzie i kwasach rozcieńczonych.

Amonomaltozę, $C_{11}H_{22}O_{11}.NH_3$, otrzymuje się przez dłuższe trzymanie maltozy w roztworze alkoholowym amoniakalnym. Z alkoholu metylowego daje bezbarwne igły, topiące się w 165° z rozkładem; rozpuszcza się w wodzie i okazuje $\alpha_D = +118^\circ$. Słabe kwasy rozkładają ją na pojedyncze składniki.

Fenyllozazon maltozy $C_{24}H_{32}N_4O_9$, powstaje przez $1\frac{1}{2}$ godzinne gotowanie maltozy z fenylhydrazyną w postaci jasno-żółtych igieł, spiekających się w $190-193^\circ$, topiących się z rozkładem od $202-208^\circ$; w wodzie zimnej jest prawie nie rozpuszczalny, w wrzącej rozpuszcza się dość łatwo; bardzo łatwo rozpuszcza się w alkoholu, rozpuszcza się w mieszaninie równych części wody i acetonu, nie rozpuszcza się w eterze. Z gorącej wody daje gwiazdki, zawierające 5-8% wody krystalizacyjnej, którą już nad SO_4H_2 traci. Przy dłuższem gotowaniu z wielką ilością wody rozkłada się, nawet dłuższe ogrzewanie do 60° już powoduje rozkład. Gorący roztwór tego ciała w alkoholu absolutnym nie wydziela kryształów po oziębieniu, lecz dopiero przy staniu nad SO_4H_2 . Z roztworu w 60% alkoholu po oziębieniu krystalizują bezwodne igły, już nie tracące nad SO_4H_2 i przy ogrzewaniu na wadze. Ogrzewanie jednak trzeba prowadzić ostrożnie, gdyż już przy $100-105^\circ$ zachodzi w przeciągu 2 godzin dość znaczny rozkład ozazonu, a masa wtedy topi się przy 150° i traci prawie 70% ze swej skręcalności. Zmieniony ogrzewaniem ozazon rozpuszcza się łatwo i w alkoholu absolutnym i w wodzie, krystalizuje z nich wprawdzie, lecz już z odmiennymi własnościami.

Podobnie zmienione ciało z ozazonem zdaje się powstawać, jeżeli przy otrzymywaniu za długo gotujemy (3 godz.) i gdy użyjemy za mało wody lub za mało fenylhydrazyny; wtedy pomarańczowe igielki topią się w $170-190^\circ$, rozpuszczają się łatwo w wodzie, w 60% alkoholu i wykazują tylko 60-80% pierwotnej skręcalności. Przy $c=0.2$, w świetle Auera, znaleziono $\alpha = +60^\circ$, w żółtym świetle nieco więcej, a w mieszaninie

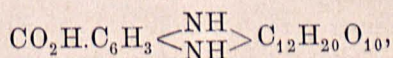
alkoholu i pirydyny = 1°30'; w occie lodowatym ma się do czynienia nawet z lewą skręcalnością.

Maltozazon nie daje bezwodnika, przy gotowaniu wodnego roztworu z NaOH daje on między innymi produktami ozonoglyoxalowy. Maltozazon gotowany z 5 cz. dymiącego HCl daje maltozon: jeszcze łatwiej maltozon można otrzymać w następujący sposób: rozpuszcza się 20 gr. maltozazonu w 80—100 gr. wrzącej wody, dodaje 0,8 gr. aldehydu benzoowego i wszystko razem gotuje 20—30 minut; z oziębionego filtratu wyciąga się aldehyd eterem, odbarwia węglem zwierzęcym i odparowywa w próżni. Ozon ten tworzy bezbarwne szkło ze słabą prawą skręcalnością i przez maltoglukaz drożdżowy hydrolizuje się na d-glukozę i na d-glukozon. Ozon ten gotowany z fenylhydrazyną daje na nowo maltozazon.

Parabromfenylmaltozazon, $C_{24}H_{30}O_9N_4Br_2$, otrzymuje się przy zostawieniu na 2—3 dni przy 30—50° alkoholowego roztworu maltozy i p-bromfenylhydrazyny. Tworzy jasno-żółte igielki, topiące się przy 198°, nierozpuszczalne w eterze i ligroinie, rozpuszczalne łatwo w alkoholu i acetonie, nieco rozpuszczalne w occie lodowatym, chloroformie i benzolu.

Paranitrofenylmaltozazon, $C_{21}H_{30}N_6O_{13}$, krystalizuje w czerwone igły, topiące się w 261° z rozkładem.

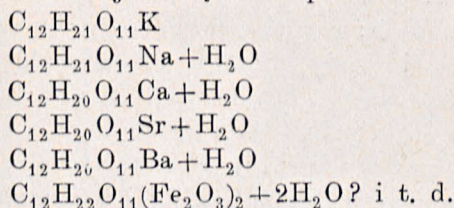
Kwas maltozo paradwuamidobenzoesowy:



otrzymali *Griess* i *Harrow* (Ber. 20. 281 i 2205), a później *Schilling* (Ber. 34. 906) przez długie gotowanie roztworów obu składników z oziębiaczem odwróconym. Krystalizuje w bezwodne blaszki, topiące się przy 235° lub w białe igielki z 1 mol. H_2O , rozpuszczalne w gorącej wodzie, nierozpuszczalne w alkoholu i eterze. Nie barwi się Fe_2Cl_6 , nie redukuje płynu *Fehling*'a; z kwasami i zasadami tworzy bezpostaciowe związki n. p. $(C_{19}H_{25}N_2O_{12})^2Ba$; słabe alkalia nie zmieniają tego związku; kwasy odczepiają 1 mol. glukozy, tak samo działa i $MnO_4 K$. W przeciwieństwie do analogicznego związku d-glukozy powstaje tu kwas dwukarbonowy benzimidazolu, — fakt, którego nie można objaśnić łatwo żadnym innym wzorem, niż powyższy.

Maltozocyonhydryna. Maltoza z CNH daje nityryl kwasu maltozokarbonowego, a z niego powstaje kwas $C_{12}H_{23}O_{11} \cdot CO_2H$ w postaci bezbarwnego syropu. Kwas ten przez hydrolizę daje cukier gronowy i kwas α -glukoheptonowy. Sól wapniowa tego kwasu $(C_{13}H_{23}O_{13})_2Ca$ tworzy białą bezpostaciową masę.

Maltoza z zasadami daje związki n. p.:



§. 38. Izomaltoza. Nazwą tą oznaczył *E. Fischer* produkt kondensacji z cukru gronowego, otrzymany działaniem HCl; inni chemicy pod tę nazwę podciągają węglowodany różnego pochodzenia, występujące wprost w roślinach i zwierzętach, lub jako produkt hydrolizy różnych ciał roślinnych i zwierzęcych. Wskazówki dotychczasowe o izomaltozie są dość sprzeczne i wymagają jeszcze szczegółowszego badania.

1. Występowanie izomaltozy zaznacza *Lintner* już w zielonym, mocno kielkującym słodzie; tu pod działaniem enzymów na krochmal ma powstawać izomaltoza, która jednak ulega tak szybkim, dalszym zmianom, że nie udaje jej się dokładnie zcharakteryzować i izolować. Badanie zwykłego słodu, słodu suszonego, również nie dało pewnych wskazówek co do obecności w nich izomaltozy; natomiast słód skaramelizowany ma zawierać: 25·57% izomaltozy + 19·07% maltozy i cukru przemienionego + 54·12% dekstryn + 4·24% sacharozy (*Prior & Weigmann*). *Lintner, Amthor i Düll* przyjmują występowanie izomaltozy w produktach zcukrzenia słodu t. j. w brzeczce piwnej i w samym piwie i przypisują jej głównie aromat, słodycz i pełność (lepkość) tych roztworów. W brzeczka-
kach ma być izomaltozy i dekstryny 25% z całkowitego cukru, w piwach 25—30% na ilość całkowitą wyciągu. W ekstrakcie piwa monachijskiego znajduje *Düll* 25% izomaltozy, prócz 45—50% dekstryn, a oprócz tego 6% maltozy i 4—5% cukru gronowego i fruktozy. Wskazówki te jednak wymagają potwierdzenia lub wprost zaprzeczają się im i odmawia słuszności.

Tak zwana „galizyna“ (Ber. 17. 1000. 2456), jako produkt fermentacji handlowego cukru krochmalowego ma być identyczną z izomaltozą (Ber. 23. 3075), lub przynajmniej składa się z przeważnej części izomaltozy. Prawdopodobnie i sam syrop kartoflany zawiera to ciało, chociaż niektórzy chemicy przeczą temu. Produkt ogrzewania krochmalu z gliceryną ma również zawierać izomaltozę; według *Ost'a* jednak jest to mieszanina dekstryn z gliceryną.

Izomaltoza ma się znajdować i w świecie zwierzęcym; ma się ona znajdować w ścisłym związku z glikogenem: występuje ona w moczu normalnym, w moczu diabetyków, w mięśniach, w surowicy krwi, w wątrobie i t. d. I tu występowanie izomaltozy jest nie pewne; często ona prawdopodobnie brana bywa zamiast mucyny lub kwasu glukuronowego.

2. Powstawanie izomaltozy. *Fischer* (Ber. 23. 3687) otrzymał izomaltozę w następujący sposób: 100 gr. glukozy rozpuszcza w 400 gr. dymiącego HCl i w temperaturze 10–15° trzyma przez 15 godzin; następnie dodaje 4 kg alkoholu absolutnego, odfiltrowywa osad, a filtrat zadaje nadmiarem eteru; osad przemyty alkoholem i eterem, wyciśnięty, rozpuszcza w H₂O, zobojętnia CO₃Na₂, oddziela alkohol i eter słabem ogrzewaniem, fermentuje w roztworze oziębionym do 30° cukier gronowy za pomocą drożdży, resztę surowego produktu rozpuszcza w wodzie (30–35 gr. na 150 gr wody), zobojętnia CO₃Na₂, ogrzewa z 30 gr. fenylhydrazyny i 20 gr. 50-% C₂H₄O₂ przez 1¹/₄ godziny na kąpeli wodnej; odfiltrowywa na gorąco wydzielony glukozazon (2–3 gr.) i daje stygnąć wolno filtratowi, — wtedy wydziela się ozazon izomaltozy, który oczyszcza ossaniem na pompce, osuszeniem na porowatej glinie i wygotowaniem z wodą (100°). *Ost* (Chem. Ztg. 20. 762) odmiennym sposobem otrzymuje izomaltozę z cukru gronowego lub nawet z maltozy, używając do kondensacji kwasu siarkowego, inni znów chemicy proponują zastosować w tym razie stężony kwas fosforowy.

Przy działaniu mocnych kwasów na krochmal (Ber. 24. 301.) powstaje również izomaltoza, prawdopodobnie z pośrednio powstającego cukru gronowego; powstaje jej mało, gdy hydroliza zachodzi tylko do początku tworzenia się glukozy,

wiele zaś, gdy gotować długo z kwasem, lub wprost 50 gr. czystego cukru gronowego ogrzewać na kąpeli wodnej z 500^{cc} 2½% SO₄H₂ przez 12 godzin. Roztwory ZnCl₂, Al₂Cl₆, CaCl₂ w stężonych roztworach glukozy sprawiają taką samą kondensację — tak, że właściwie izomaltozę należy uważać za produkt rewersyjny; zatem można przyjmować, że w syropie kartoflanym, otrzymanywanym działaniem kwasów na krochmal, również może występować izomaltoza. Przy długim działaniu kwasu szczawowego na krochmal powstaje również izomaltoza, a *Storer* podaje, że tworzy się ona nawet przy działaniu stężonego SO₄H₂ na celulozę.

Maltoglukaz drożdżowy i taka-diastraz z *Aspergillus oryzae* stężone roztwory cukru gronowego przemieniać mają w izomaltozę (rewertobiozę), którą *Hill* poprzednio przyjmował za maltozę, a później przyznał, że w tym razie, prócz maltozy, przeważną część stanowi rewertobioza.

Najbardziej sporną jest kwestya, czy krochmal pod działaniem enzymów wogóle daje izomaltozę i czy ona jest identyczną z izomaltozą *Fischer*'a. Wielu chemików podaje, że diastraz wytwarza z krochmalu przy 67—70°, prócz *jednej* jedynej dekstryny nieredukującej i niefermentującej głównie, a może wyłącznie izomaltozę, która przy dalszem działaniu diastrazu ma całkowicie przechodzić w maltozę. Przy tej przemianie nie można zauważyć zmiany w skręcalności, ale występuje zmiana w redukcyjności produktu gdyż maltoza silniej redukuje od izomaltozy. *Prior* przyjmuje, że przy nadmiarze diastrazu na krochmal powstaje, prócz izomaltozy, jeszcze kilka dekstryn, które z czasem diastraz zamienia całkowicie na maltozę; izomaltoza zaś dopiero wtedy ulega zmianom, gdy już w roztworach nie będzie krochmalu i bliższych jego produktów przemiany. *Lintner* przyjmuje powstawanie z krochmalu trzech dekstryn, izomaltozy i w końcu maltozy, t. zn., że izomaltoza ma się tworzyć *przed* maltozą (Ber. 26. 2533); *Scheibler* i *Mittelmeier* zaś przyjmują, że najpierw powstają dekstryny, które łatwo się hydrolizują i które dają początek izomaltozie (Ber. 26. 2930).

Enzymy zwierzęcego pochodzenia z surowicy krwi, wątroby i t. d. również mają z krochmalu wytwarzać izomaltozę. Enzym z żółtka jaja kurzego ma z krochmalu w prze-

ciągu 24 godz. wytwarzać 45% izomaltozy. Enzym surowicy krwi i limfy bardzo łatwo zamienia klajster za izomaltozę i glikogen. Podobnież i enzymy z innych soków zwierzęcych tę własność posiadają, tworząc między innymi produktami zczurzenia i izomaltozę.

Zato znowu cały szereg innych chemików dowodzi, iż w tych razach nie ma się do czynienia z izomaltożą, lecz ze zmiennymi mieszaninami maltozy i dekstryn, które fermentacją, frakcyonowaniem i t. d. można rozdzielić na składniki. Słowem cała ta kwestya domaga się jeszcze dalszych badań.

Izomaltoza powstaje również z *glikogenu* pod działaniem kwasów n. p. gotowaniem go pod ciśnieniem z kwasem szczawowym; enzymy takie, jak ptyalina, pankreatyna, roślinne diastazy dają również z glikogenu wątroby i mięśni izomaltozę obok maltozy i d-glukozy, a zdaje się, że i enzymy surowicy krwi i limfy zachowują się w sposób podobny.

3. Otrzymanie izomaltozy. *Lintner i Düll* mieszają 250 gr. najczystsze krochmalu z 500^{cc} roztworu diastazu (0,5 gr. surowego diastazu) lub z 250^{cc} wyciągu słodowego, otrzymanego przez 1-godzinne wyciąganie 1 cz. słodu powietrznego 4 cz. wody przy 75° C; po rozpuszczeniu krochmalu dodają jeszcze 0,5 gr. diastazu i trzymają przez 3 godziny przy 69—70° dotąd, dopóki jod przestanie roztwór barwić i dopóki skręcalność nie wyniesie $\alpha_D = +143^\circ$. Następnie płyn zagęszczają na syrop, oznaczają w nim ilość ciał stałych areometrem Brixą i nasycają 80% alkoholem, wlewają do ciepłego alkoholu tak, aby na każdą 1 cz. ciał stałych wypadło 10 cz. 80% alkoholu; ostudzony płyn filtrują, oddestylowują alkohol, 20%-wy roztwór fermentują drożdżami prasowanymi (2% na ilość ciał stałych) dla rozłożenia glukozy i maltozy; po 20 godz. filtrują, stężają roztwór zadawany węglem z krwi na syrop i strącają nadmiarem ciepłego alkoholu 85% w takiej ilości, aby go wypadło 100^{cc} na 3—5 cz. ciał stałych, dają ostygnąć, znów stężają na syrop i znowu strącają cieplem 90% alkoholem. Otrzymany filtrat zawiera tylko izomaltozę ze śladami dekstryny, którą przez frakcyonowane strącanie alkoholem absolutnym oddzielić można i wtedy ma się otrzymać z użytego krochmalu do 20% izomaltozy.

Można wprost izomaltozowy syrop, zawierający 10—20% ciał stałych na ciepło zadawać 85—90% alkoholem, przez co oddali się dekstrynę i główną ilość maltozy i skręcalność spadnie na $\alpha_D = +140^\circ$; następnie płyn zagęścić na syrop, zadać ciepłym CH_3OH , dodać tyle absolutnego alkoholu, skłucić, aż przestanie wytwarzać się osad, przefiltrować i znów z filtratem tę robotę powtórzyć, całą tę operację tak długo powtarzać, dopóki nie otrzyma się ozazonu, który po dwurazowym przekrystalizowaniu okaże punkt topliwości, zbliżony do 150° , co wskaże na całkowite oddzielenie maltozy.

Prostszy sposób otrzymania izomaltozy ma być następujący: kłajster z 500 gr. czystego krochmalu zadaje się 4 l. wody i przy ciągłym mieszaniu przy $65\text{--}68^\circ$ przez 50 minut działa 0,416 gr. diastazu; po zagotowaniu filtrat zgęszcza się na syrop i ten na gorąco wlewa do ciepłego absolutnego alkoholu, tak aby mieszanina zawierała przynajmniej 90% alkoholu. Płyn alkoholowy gotuje się na kąpeli z oziębiaczem przez 2 dni, filtruje, oddestylowuje alkohol, dodaje nieco wody i zagęszcza na syrop — syrop ten ma się składać prawie z czystej izomaltozy. Odpada tu uciążliwe oddzielanie maltozy przez fermentację i cząsteczkowe strącanie, gdyż diastaz, działając przy 70° na krochmal, ma nie wytwarzać maltozy.

Lintner i *Düll* (*Ber.* 28. 1531) zalecają również następujący sposób: 120 gr. krochmalu zadają 400°C wody ogrzanej do 65° i zacierają z 200°C 5% $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$, kłajstrują i przez 1 godz. ogrzewają w autoklawie pod ciśnieniem 1,5 atm., przy czem prócz dekstryny ma powstawać 35—40% izomaltozy.

H. Ost (*Chem. Ztg.* 19. 1504) uważa wszystkie te sposoby za niedokładne, oczyszczenie za nie wystarczające, podaje on, że otrzymywana tu izomaltoza jest mieszaniną maltozy, d-glukozy z domieszkami innych cukrów i wyprowadza wprost wniosek, że izomaltoza *Lintner*'a nie istnieje wcale; z drugiej strony *Dierssen*, *Syniewski* przemawiają za istnieniem tego ciała.

4. Własności izomaltozy. Izomaltoza posiada wzór $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O}$ (p. str. 65.) z CH_3OH wydziela się w zbitych kryształach, z absolutnego $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ opada niekiedy w postaci białych kłaczków, najczęściej jednak jako ciągliwy syrop

bezbarny, zastygający pod alkoholem na stałą, kruchą masę szklaną. Z wodnego roztworu strącona alkoholem, przemyta alkoholem i eterem, wysuszona w próżni, tworzy śnieżno biały, lekki proszek, bardzo słodki; jest ona mocno hygroskopijną, bardzo łatwo rozpuszczalną; prawie że się nie rozpuszcza w 95% C_2H_5OH , całkiem się nie rozpuszcza w absolutnym alkoholu, eterze, chloroformie i benzolu. Wodne roztwory izomaltozy dają $\alpha_D = +139-140^\circ$ dla $c=10$; zupełnie oczyszczona daje $\alpha_D = +140^\circ$ bez multitrotacyi. *Syniewski* znajduje $\alpha_D^{20} = 141^\circ 40'$ i redukcyjność większą, niż *Lintner*. Izomaltoza *Fischer'a* przedstawia słabo żółtawy, ciągliwy syrop, dający $\alpha_D^{20} = +70^\circ$ i redukcyjność znów mniejszą od izomaltozy *Lintner'a*.

Izomaltoza przy ogrzewaniu zaczyna się ściągać już w 65° , żółknie zwolna, wydziela woń aromatyczną; przy 85° brunatnieje, wydziela zapach przypalony, przy 200° topi się i rozkłada. Wodne roztwory przy stężaniu na kąpieli wodnej żółkną, nad SO_4H_2 daje się zagęścić bez zmiany. *Ost* uważa powyższe własności izomaltozy za nieprzekonywujące dla jej istnienia.

Przy utlenianiu bromem izomaltoza ma dawać $CHBr_3$ i kwas d-glukonowy, przy utlenianiu NO_3H kwasy: cukrowy i szczawiowy. Roztwory miedziowe, rtęciowe, srebrne izomaltoza redukuje bardzo mocno; plyn *Fehling'a* izomaltoza wogóle redukuje słabiej, niż maltoza; redukcyjność izomaltozy *Fischer'a* wynosi 66%, a *Lintner'a* 80—84.5% redukcyjności maltozy. Izomaltoza z kwasem SO_3HCl ma dawać kwas tetrasulfonowy cukru gronowego. Woda barytowa rozkłada izomaltozę, żółci ją. Kwasy mineralne przez dłuższe gotowanie całkowicie zamieniają izomaltozę na cukier gronowy. Enzymy drożdżowe nie zmieniają izomaltozy *Fischer'a*, zmieniają zaś *Lintner'owską*; maltoglukaz drożdżowy, zatem wyciąg drożdżowy łatwo z izomaltozy tworzy d-glukozę; podobnie zachowuje się i pankreatyna. Przy tem działaniu enzymów według jednych chemików ma powstawać z izomaltozy i maltoza, według drugich nie powstaje ona z izomaltozy. Izomaltoza, otrzymana diastazem z krochmalu, ma dawać pod działaniem enzymów 30% maltozy; izomaltoza, otrzymana z krochmalu działaniem $C_2O_4H_2$, nie ulega wcale działaniu diastazu.

5. Fermentacya izomaltozy. *Fischer*'owska izomaltoza wcale nie fermentuje i na tej podstawie może być oddzielona od reszt maltozy i cukru gronowego; *Lintner*'owską zaś izomaltozę mogą przefermentować drożdże piwne; fermentacya idzie wolno, ale całkowicie. Z mieszanin izomaltozy z innymi cukrami fermentują najpierw te ostatnie, a izomaltoza albo wcale, albo tylko w stopniu nieznacznym. Jednak nie wszystkie gatunki drożdży zachowują się jednakowo względem izomaltozy n. p. drożdże górne i dolne *Frohberg*skie fermentują izomaltozę całkowicie, dolne zaś i górne *Saaz*kie tylko częściowo. *Bau* odróżnia na tej podstawie nawet dwa izomery izomaltozy: α -izomaltoza fermentuje się przez drożdże i *frohberg*skie i *saaz*kie, a zaś β -izomaltoza tylko przez *frohberg*skie; inni jednak chemicy utrzymują, że zależnie od warunków fermentacyi oba gatunki drożdży mogą izomaltozę przefermentować całkowicie, że zatem przyjmowanie dwóch izomerów izomaltozy jest niekoniecznym. *Sachorom*. *Marxianus* i *apiculatus* nie wywołuje w izomaltozie wcale fermentacyi; *schizosacharom*. *Pombe* i *schizosacharom*. *Logos* bardzo leniwie, wolno mogą jednak przefermentować całkowicie izomaltozę; z *amylomicetów* tylko gatunek μ fermentuje izomaltozę.

6. Związki izomaltozy. Izomaltoza łączy się z d-glukozą, tworząc związki krystaliczne wzoru: $C_6H_{12}O_6 + xC_{12}H_{22}O_{11}$. Związek prostszy $C_6H_{12}O_6 + C_{12}H_{22}O_{11}$ wydziela się z alkoholowego syropu w postaci białych igieł i okazuje $\alpha_D = +95^\circ$. Związek ten rozkłada się CH_3OH na poszczególne składniki, a drożdże fermentują go z wolna, lecz całkowicie.

Sześciooctan izomaltozy, $C_{12}H_{16}(C_2H_3O)_6O_{11}$, przedstawia białą, bezpostaciową masę, nierozpuszczalną w wodzie, łatwo zaś rozpuszczalną w alkoholu, eterze, siarczku węgla, chloroformie i benzolu. Ponieważ jednak związek ten otrzymano z galizyny, przeto skład jego jest wątpliwym.

Fenyloozazon izomaltozy, $C_{24}H_{32}N_4O_9$, otrzymuje się (*Ber.* 23. 3687, 24. 301), jeżeli 20% roztwór izomaltozy ogrzewać przez $1\frac{1}{4}$ — $1\frac{1}{2}$ godz. na kąpieli wodnej z 2 cz. octanu fenylhydrazyny, dodać 2 obj. wody; wydzielają się wtedy żółte kłaczkki, które po kilkurażowym przekrystalizowaniu z wcdy i estru octowego przedstawiają kulkowate skupienia

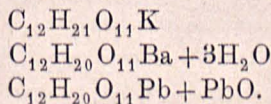
żółtych igielek, które przy suszeniu stają się pomarańczowymi, a przy 100° znacznie ciemnieją. Najczystszy ozazon spieka się w 142°, szybko ogrzewany topi się w 158° i rozkłada się w 200°. *Ost* dla tego ozazonu podaje punkt topliwości nie wyższy nad 145°, nie zauważył on spiekania się tego ciała. Ozazon ten jest w wodzie łatwiej rozpuszczalny, niż ozazon maltozy, a roztwór taki zastyga na galaretę gęstą. W eterze, acetonie, estrze octowym ozazon nie rozpuszcza się prawie wcale; jeżeli estr octowy zawiera wodę, wtedy ozazon rozpuszcza się bardzo łatwo. Z alkoholu wydziela się w postaci klusków; roztwór alkoholowy, zawierający 0,0861 gr. najczystszeo (t° 158°) ozazonu daje $\alpha_D = +7^\circ$, a według *Ost'a* $\alpha_D = -20^\circ$.

Izomaltoza *Lintner'a* ma dawać ten sam ozazon, gdy tymczasem cały szereg chemików otrzymuje na punkt topliwości ozazonu całkiem odmienne i rozmaite liczby n. p. 120—135°, 145—155°, 160—190°, co znów podaje w wątpliwość izomaltozę. Z drugiej strony *Dierssen* potwierdza znów słuszność zapatrywań *Lintner'a*, lecz znajduje $\alpha_D = +55^\circ$ dla $c = 1$.

Ozon izomaltozy otrzymał *Fischer* działaniem dymiącego HCl na ozazon. Przez hydrolizę ozon rozpada się na cukier gronowy i d-glukozon.

Kwas izomaltozo γ -dwuamidobenzoesowy otrzymano z izomaltozy *Lintner'a* (*Ber.* 34. 906); jest on różnym od odpowiedniego związku maltozowego; utleniany MnO_4K daje kwas benzimidazol-dwukarbonowy.

Izomaltoza z zasadami daje mało zcharakteryzowane związki n. p.



Laktoza.

Laktoza, *laktobioza* lub *cukier mleczny* jest składnikiem mleka zwierząt ssących i otrzymuje się głównie z mleka krowiego, zawierającego 4—5% laktozy. Sernik mleka ścina się podpuszczką, a serwatkę zagęszcza na syrop, wydzielające się

α -Laktoza wykazuje normalne obniżenie temperatury zmrzania w roztworach 3—70‰. Wodne roztwory wykazują $\alpha_D = +50.28 - 54.60^\circ$ dla $\alpha_j = +55.30^\circ$ do 60.23° . Według Hesse'a skręcalność α -laktozy w zależności od stężenia c da się wyrazić wzorem: $\alpha_D = 54.54 - 0.557c + 0.5475c^2 - 0.001774c^3$.

Skręcalność α -laktozy zmniejsza się z podniesieniem temperatury o 0.055° na każdy 1° C. Świeże wodne roztwory α -laktozy wykazują multirotację od $\alpha_D = +86.9^\circ$ do $+52.53^\circ$. Zmniejszanie się skręcalności z początku zachodzi szybko, później wolno i dopiero po długim czasie następuje ustalenie kąta skręcenia. Obecność soli wpływa opóźniająco na zmniejszenie się skręcalności; ogrzewanie znosi zjawisko multirotacji, szczególnie wobec małych ilości kwasów mineralnych. Amoniakalne roztwory α -laktozy od razu dają normalną, ostateczną skręcalność $\alpha_D = +52.01^\circ$; alkalia zmniejszają skręcalność α -laktozy, wywołując w niej przegrupowanie; ocet ołowiowy również zmniejsza jej skręcalność; zaś aldehyd benzoesowy powiększa ją.

β -Laktoza wzoru $C_{12}H_{22}O_{11}$ powstaje jako biała hygroskopijna masa przez ogrzewanie $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$ do 130° ; jest ona 5 razy mniej rozpuszczalną w CH_3OH nasyconym NH_3 od α -laktozy. Zetknięta z wodą rozgrzewa się i przyłącza 1 mol H_2O . Roztwory tej laktozy pod względem optycznym są zupełnie identyczne z α -laktozą; wykazują multirotację, która z czasem się ustala.

γ -Laktoza otrzymuje się (Ber. 13. 195, 2180, 25. 1455) tak: roztwór 2—6 gr. α -laktozy paruje się na misce porcelanowej na kąpeli wodnej do suchości; wtedy zastyga ona na ciało porowate, złożone z drobnych bezwodnych kryształków, nie hygroskopijnych. Zimny, wodny roztwór tej γ -laktozy daje rotację połówkową: $\alpha_D = +32.8^\circ$, która z czasem przechodzi na normalną $\alpha_D = +52.53^\circ$; roztwór wodny γ -laktozy, ogrzany do 100° , wskazuje od razu normalną skręcalność $\alpha_D = 52.53^\circ$. Po osiągnięciu normalnej skręcalności w roztworze będziemy mieć do czynienia z α -laktozą; przez zagęszczenie tego roztworu otrzyma się $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$, lub przez kilkakrotne zagotowanie znów γ -laktozę. γ -Laktoza rozpuszcza się w wodzie 2 razy więcej w porównaniu z α -laktozą, można zatem otrzymać 2 razy mocniejsze i słodsze roztwory z γ -laktozy. Ponieważ

γ -laktoza w roztworach zwolna przechodzi w α -laktozę, przeto klarowne jej roztwory będą zwolna mętnieć i połowa laktozy wydzieli się w kryształach. Przy dodaniu $10^{\circ} \frac{1}{4}$ norm. CO_3Na^2 do 90° wodnego roztworu α -laktozy mętnieje ona odrazu i wydziela część γ -laktozy. Stężony roztwór wolnej α -laktozy nie daje tego zjawiska. Woda rozpuszcza w 25° 0,2218 gr. t. j. 17 razy więcej, niż α -laktozy, alkohol 0,1 gr., CH_3OH —0,213 gr. Amoniak znosi zjawisko rotacyi połówkowej γ -laktozy. Dalsze badania γ -laktozy podano w *Ber.* 15. 2132.

δ -Laktoza jest mało zcharakteryzowaną i ma się głównie wyróżniać stałą skręcalnością i wyglądem od γ -laktozy. Patrz *Ber.* 14. 2121, 25. 1455.

ϵ -Laktoza powstaje przy rozpuszczaniu w wodzie odmian β i γ , jest bezkształtną, posiada stałą skręcalność i w roztworach ma być bezwodną. Wodne roztwory przez ogrzewanie stopniowo się stężają bez optycznych lub chemicznych zmian; przy 111° rozpuszczają się 4 cz. ϵ -laktozy w 1 cz. wody, przy 115° zastyga masa i wydziela się bezwodna ϵ -laktoza wzoru: $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$.

Tanret nie przyjmuje 5, lecz tylko 3 odmiany laktozy o tej samej wielkości cząsteczki, a różnice w odmianach objaśnia tak samo, jak dla d-glukozy lub d-arabinozy. (*Bul. soc. chim.* III. 13. 625, 15. 349). *Odmiana α* jest zwykłym, wyżej opisanym cukrem mlekowym. Jeżeli roztwory tej odmiany parować, to krystalizuje mieszanina zmienna z laktozy wodnej i głównie odmian β i γ , wskutek tego i skręcalność optyczna otrzymanej mieszaniny jest bardzo zmienna. *Odmianę β* w stanie czystym można otrzymać przez krystalizowanie przy 85 – 86° odmiany α , lub przez strącanie wodnego roztworu nadmiarem alkoholu absolutnego. Odpowiada ona wzorowi: $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$; świeży jej roztwór, obliczany na $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, okazuje $\alpha_D = +55^{\circ}$; rozpuszcza się ona w 3 cz. wody, w 39 cz. 60% alkoholu; roztwór alkoholowy z czasem okazuje $\alpha_D = +45^{\circ}$ i zwolna przechodzi w odmianę γ -laktozy; gdy zaś wodne roztwory z czasem przechodzą w α -odmianę (20–24 dni). *Odmiana γ* powstaje z α -odmiany przy szybkim parowaniu stężonego roztworu w 108° , gdy wysuszyć kryształy nad SO_4H_2 i zaraz rozpuścić w 3 cz. wody, strącić alkoholem i robotę tę dla oddzielenia β -odmiany kilka razy

powtórzyć. Odmiana ta laktozy krystalizuje bez wody, przy 15^o rozpuszcza się w 2,2 cz. wody, dając roztwór klarowny, wydzielający przy staniu z czasem odmianę α . Świeży roztwór po 5 minutach okazuje $\alpha_D = +34,5^o$, a z czasem zwolna przechodzi w α -odmianę. Dodanie śladów alkaliów odrazu wywołuje powstawanie α -laktozy; alkohol takie przejście sprawia bardzo wolno i niedokładnie.

Roux, Trey nie uznają trzech, lecz tylko dwie odmiany laktozy.

Z odmian laktozy najbardziej zbadaną jest α -odmiana t. j. zwykły cukier mlekowy.

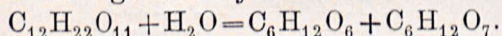
Ciężar właściwy i procentową zawartość α -laktozy w 20^o oznaczał *Schmoeger* i otrzymał następującą tablicę:

%	d ₂₀	%	d ₂₀
2,3544	1,0071	16,4120	1,0631
2,6242	1,0082	16,6639	1,0642
4,5820	1,0157	17,2680	1,0666
4,6688	1,0162	17,9170	1,0694
4,9346	1,0170	20,0506	1,0783
5,0949	1,0173	20,3871	1,0799
5,2109	1,0181	23,6354	1,0939
7,3068	1,0301	24,3528	1,0972
10,1650	1,0376	24,7852	1,0992
10,6006	1,0393	25,6825	1,1033
11,2220	1,0418	26,0811	1,1049
11,3794	1,0424	30,1814	1,1233
11,4324	1,0524	32,4619	1,1341
14,8548	1,0566	35,7690	1,1492
15,9500	1,0611	36,0776	1,1513

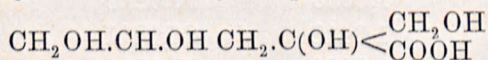
Przy rozpuszczaniu cukru mlekowego w wodzie następuje obniżenie temperatury: wynosi ono na 1 mol = -3660 kal. według *Berthelot'a*, a według *Brown'a* i *Pickering'a* -4147 kal., dla bezwodnej zaś laktozy -1830 kal. Ciepło spalania przy stałej objętości = 1351,4 kal., przy stałym ciśnieniu = 1351,4 kal. na 1 mol bezwodnej laktozy (*Stohmann & Langbein*); ciepło powstawania = 536,6; dla krystalicznej z H₂O laktozy powyższe liczby przechodzą w 1345,2 kal., 1345,2 kal. i 610,8 kal.

Laktoza ogrzewana zaczyna się barwić powyżej 130°, w 170–180° przechodzi w *karmel* $C_6H_{10}O_5$ (?) rozpuszczalny w wodzie, nierozpuszczalny w alkoholu. Karmel ten, długo ogrzewany do 175°, staje się i w wodzie nierozpuszczalnym. Laktoza słabo zkarmelizowana daje przy utlenianiu kwas słuzowy, mocno zkarmelizowana nie daje tego kwasu. Karmel daje związki Cu i Pb; z rezorcyną lub kwasem pirogalusowym i HCl lub SO_4H_2 daje czerwone kłaczkki.

§. 40. Chemiczne własności laktozy. Przy redukcji amalgamatem sodowym laktoza tworzy: mannit, dulcyt, kwas mlekowy, alkohole: metylowy, izopropylowy, heksylowy. Ogrzewana z wodą już w 110° ulega częściowemu rozkładowi, przy 170° tworzy się kwas mrówkowy, węglowy, ulminowy, przy 180° wytwarza także pirokatechinę. Przy utlenianiu bromem daje kwas *laktobionowy* $C_{12}H_{22}O_{12}$, z wodą utleniową — *galaktarabionozę* $C_{11}H_{20}O_{10}$. Rozcieńczone kwasy hydrolizują ją na d-glukozę i kwas d-glukonowy:



Płyn *Fehling'a* już na zimno redukuje cukier mlekowy, za ogrzaniem zaś bardzo łatwo; sole srebra, rtęci również łatwo redukują cukier mlekowy. Środki utleniające dają cały szereg ciał z laktozy; pod działaniem alkaliów ulega ona również najrozmaitszym zmianom. Z wodą wapienną tworzy kwasy sacharynowe, a te dają odpowiednie laktony:



Z kwasu izosacharynowego powstaje lakton $C_6H_{10}O_5$ t. zw. *izosacharyna*, nie redukująca płynu *Fehling'a*, nie fermentująca i pięknie krystalizująca. Skręca ona na prawo, $\alpha_D = +63^\circ$.

Laktoza daje cały szereg związków z rozmaitemi ciałami.

Trójnitrolaktoza, $C_{12}H_{13}(NO_2)_3O_{11}$, powstaje przy wprowadzaniu miążkiej laktozy do oziębionej mieszaniny 5 cz. NO_3H (1,5) i 2 cz. SO_4H_2 (1,84). Żywicowatą masę myje się dokładnie wodą, suszy na proszek i ekstrahuje alkoholem mocnym; z alkoholu wydziela się biała, gumowata masa, topiąca się w 37°, eksplodująca w 110°. Są też znane nitrolaktozy z 4, 5, 6 i 8 grupami NO_2 .

Ośmiooctan laktozy, $C_{12}H_{14}(CO.CH_3)_8O_{11}$, powstaje przy gotowaniu laktozy z znacznym nadmiarem bezwodnika octo-

wego i strącaniem wodą. Krystalizuje w ośmiokątne blaszki lub w piękne igły, nierozpuszczalne w wodzie i eterze, trudno rozpuszczalne w zimnym, łatwo w gorącym alkoholu. W innych rozpuszczalnikach, jak: benzol, toluol, chloroform, ocet lodowaty rozpuszcza się bardzo łatwo. Topi się między 86° a 106°, zależnie od tego, jak była wykryształizowaną. Alkoholowe jej roztwory są prawo, chloroformowe lewoskrętne.

Również są znane związki laktozy z 1, 2, 4 i 6 grupami kwasu octowego; jak nie mniej i związki mieszane n. p. $C_{12}H_{14}Cl(C_2H_3O)_7O_{10}$, $C_{12}H_{14}Br(C_2H_3O)_7O_{10}$, $C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_7O_{11}.CH_3$.

Fenylhydrazon laktozy, $C_{18}H_{28}O_{10}N_2$ powstaje, jeżeli do zimnego roztworu 1 cz. laktozy w 1 cz. wody dodamy $\frac{1}{2}$ cz. fenylhydrazyny, następnie 2 obj. alkoholu i wytrącimy hydrazon eterem; jest to po oczyszczeniu żółty, lewoskrętny syrop, nierozpuszczalny w eterze, rozpuszczalny w wodzie i alkoholu, rozkładający się mocnym HCl już na zimno na pojedyncze składniki.

Inne więcej złożone hydrazony laktozy otrzymano w postaci krystalicznej n. p.:

α -amylfenylhydrazon	topi się w 123°,
α -allylfenylhydrazon	" " " 132°,
α -benzylfenylhydrazon	" " " 128°,
β -naftyhydrazon	" " " 203°.

Fenylloozazon laktozy, $C_{24}H_{22}O_9N_4$. Gotując przez $1\frac{1}{2}$ godz. 1 cz. chlorku fenylhydrazyny z 2 cz. octanu sodowego i 30 cz. wody, wydzielają się po ostudzeniu roztworu żółte igły. Po oczyszczeniu krystalizują z wody wrzącej kulkowate ciała, złożone z krótkich, żółtych igielek, topiących się w 200°. Ozazon ten nie rozpuszcza się w eterze, benzolu i chloroformie; w gorącym alkoholu rozpuszcza się.

Laktoza daje związki z amoniakiem, aniliną, mocznikiem, guanidyną, z kwasem γ -dwunamidobenzoesowym, z cjanhydriną.

Jeżeli roztwór laktozy trzymać przez dłuższy czas z CNH i kroplą NH_3 , wtedy tworzy się nityl kwasu laktozo-karbo-nowego, a z tego odpowiedni kwas $C_{12}H_{21}O_{11}.CO_2H$ w postaci bezbarwnej szklistej masy; kwas ten daje lakton $C_{13}H_{22}O_{12}$,

przechodzący przy redukcji w cukier $C_{13}H_{24}O_{12}$, mający być galaktozą i α -glukoheptozą (*Ber.* 23 937).

Laktoza z alkaliarni i zasadami daje szereg połączeń n. p.:

$C_{12}H_{21}O_{11}Na$, $C_{12}H_{21}O_{11}K$, $C_{12}H_{19}O_{11}Na_3$, $C_{12}H_{19}O_{11}K_3$,
 $C_{12}H_{20}O_{11}Ca$, $C_{12}H_{20}O_{11}Ba$, $C_{12}H_{16}O_{11}Ba_3$, $2C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 3BaO$.

Znane są również połączenia laktozy z ołowiem, miedzią i żelazem.

§. 41. Zachowanie się laktozy względem fermentów i enzymów jest dość rozmaitem; może ona w odpowiednich warunkach wytwarzać cały szereg produktów rozkładu.

Drożdże piwne zwołna wytwarzają z laktozy: alkohol, kwas węglowy, kw. bursztynowy, glicerynę i nieco kwasu mlekowego. *Stone* i *Tollens* przy działaniu na laktozę drożdży piwnych otrzymali, prócz kwasu węglowego, jeszcze kwas octowy, masłowy i wodór, co przypisują oni obecności grzybków rozdzielczych w drożdżach piwnych. *Pasteur* i za nim inni francuzcy badacze wykazują, że drożdże w laktozie mogą rosnać, lecz nie przefermetują jej, dopóki ta nie będzie zinwertowaną; *Hansen* wykazuje, że drożdże czyste nie fermentują laktozy. *Fischer* twierdzi, że inwertyna drożdżowa, oraz inne domieszane do drożdży fermenty nie mogą zhydrolizować laktozy. Zymaza drożdżowa, różne inne gatunki drożdży nie fermentują laktozy.

Zato organizmy z grupy *Torulaceae* przy 25 30°, a niektóre przy 50° sprawiają w laktozie fermentację alkoholową; zawierają one enzym *laktoglukaz*, który inwertuje laktozę, a produkt inwersji, czy hydrolizy jest następnie rozkładany na alkohol i kwas węglowy przez sam organizm. Takie organizmy występują w kumysie, w kefirze i t. d.; zawierają one *laktoglukaz*, hydrolizujący laktozę. *Laktoglukaz* ma występować i w wielu sokach zwierzęcych i tem się objaśnia hydrolizę laktozy przez te soki. *Stoklasa* wydzielił z trzustki t. zw. zymazę zwierzęcą, która łatwo hydrolizuje i fermentuje laktozę.

Niektóre pleśniowce n. p. drożdże ananasowe, dalej takie organizmy, jak *Mucor javanicus*, m. *Cambodia*, *Monilia variabilis*, *Eurotiosis Gayoni* hydrolizują laktozę i wytwarzają z niej alkohol; grzybki rozdzielcze zwykle słabo fermentują laktozę.

Wszystkie te organizmy, które rozkładają cukier gronowy i trzcinowy na kwas mlekowy, rozkładają tak samo i laktozę. *Bac. acidi lactici Hueppe'a*, którego 1 gr. w wilgotnym stanie ma zawierać 18 miliardów osobników, w przeciągu 1 godz. może rozłożyć 18 kg. laktozy. Tę kolosalną jego czynność łatwo osłabiają i znoszą nawet całkowicie kwasy: 0,01-0,02% HCl, 0,20-0,25% PO_4H_3 , 0,04% kw. mlekowego. W mleku nie może on wytworzyć więcej nad 0,5-0,6% kwasu mlekowego t. j. taką ilość, którą zubożniają sernik i zasadowe fosforany mleka. Dodatek pepsyny i pankreatyny, które rozpuszczają sernik, sprzyja fermentacyi mleka. Obecność powietrza niektórym fermentom mlekowym szkodzi, niektórym odwrotnie zaś sprzyja. Przy odpowiednich warunkach laktoza może wytworzyć bardzo wiele kwasu mlekowego. *Mayer* n. p. otrzymał ze 100 cz. laktozy 81,8 cz. kwasu mlekowego, obok 3,7 cz. kwasu węglowego i innych kwasów.

Zwykle fermenty mlekowe są razem zmięszane z sobą tak, że przy działaniu ich na laktozę może brać górę jeden lub drugi, wskutek tego powstający kwas mlekowy może być prawo lub lewoskrętnym, albo zupełnie optycznie nieczynnym t. j. racemicznym.

Laktoza pod działaniem niektórych organizmów wytwarza kwas *masłowy*. Bakterye masłowe tworzą z laktozy wiele kwasu masłowego, nieco alkoholu etylowego, alkohol butylowy, wyższe alkohole i wiele gazu ($98\% \text{CO}_2 + 2\% \text{H}_2$). *Bacillus* z mleka wydzielony przez *Botkin'a* rozkłada laktozę na większą ilość normalnego kwasu masłowego, normalny alkohol butylowy, nieco alkoholu etylowego, kwas mrówkowy, octowy, propionowy i bursztynowy, jak niemniej wytwarza gaz, złożony z równych ilości $\text{CO}_2 + \text{H}_2$. *Klecki* wykazał, że *Bac. saccharo-butiricus* sera wytwarza z laktozy wiele kwasu masłowego, nieco mrówkowego i walerjanowego, nieco alkoholu i acetonu i gaz, zawierający 30-40% CO_2 , 66% H_2 i 1-2% CH_4 .

Pod działaniem innych organizmów laktoza przy odpowiednich warunkach może wytwarzać cały szereg rozmaitych produktów rozkładu n. p. kwas octowy, śluzowy, bursztynowy, mannit, różne alkohole, glicerynę, śluzy i t. d.

Optyczne oznaczanie ciał cukrowych.

§. 42. Ilość ciała cukrowego w roztworach, w płynach, a nawet i w ciałach stałych, które można przeprowadzić w odpowiedni roztwór można znaleźć, jak to wskazano w §. 7. str. 14., na zasadzie oznaczenia kąta odchylenia światła zpolaryzowanego przez roztwór cukrowy odpowiednio przygotowany i odpowiednio badany. Ten sposób oznaczania ciał cukrowych nosi nazwę *sacharimetrii*, a używane do tego przyrządy optyczne nazywamy: *sacharimetrami*, *polarimetrami*, *polaristrobometrami* i t. d.; przyrządów tych mamy dziś cały szereg różnie urządanych i na różnych zasadach opartych.

W przyrządach takich potrzeba światło przepuścić przez pryzmat zwany *polarizatorem*, który światło polaryzuje, następnie światło zpolaryzowane przepuszcza się przez roztwór cukru, umieszczony w zamkniętej rurce szklanej, przez co światło zostanie odchylone, skręcone od pierwotnego kierunku o pewien kąt, zależny od długości warstwy cukru, stężenia roztworu i niekiedy od innych jeszcze warunków. Oznaczenie wielkości kąta odchylenia lub skręcenia skutecznia się za pomocą oddzielnego pryzmatu, zwanego *analizatorem*, wykazującym wielkość odchylenia albo w stopniach kołowych, albo niekiedy wprost w procentach cukru, jeżeli zachowamy pewne warunki i jeżeli przyrząd w odpowiedni do tego celu sposób jest urządzony.

Obserwując zpolaryzowane i przez roztwór cukrowy odchylone światło przez odpowiednie w przyrządach lunety, dostrzegamy albo pole świetlne okrągłe niejednakowo zabarwione, albo w innych przyrządach t. zw. smugi interferencyjne. I w jednym i w drugim razie potrzeba przesunąć, obrócić pryzmat-analizator o taki kąt, aż się otrzyma pierwotne zerowe, jednostajne pole świetlne. Skręcenie, obrót analizatora odczytuje się na odpowiedniej *skali*, która może być skalą kołową lub skalą praktyczną, wyrażającą wprost ilość gramów, lub procentów cukru w polaryzowanym roztworze.

Ponieważ większość zwykłych cukrów skręca światło zpolaryzowane na prawo, przeto dla oznaczenia kąta skręcenia, obracamy analizator w normalnym prawym kierunku dotąd, dopóki nie otrzymamy pierwotnego pola widzenia, to jest dopóki nie zginie różnobarwność pola lub nie zginą smugi

interferencyjne. Jeżeliby przypadkiem badany cukier był lewoskrętnym, wtedy przy normalnym obrocie analizatora różnobarwność pola i smugi interferencyjne jeszcze bardziej by się wzmacniały. W tym razie potrzeba skrecać analizator w przeciwnym kierunku t. j. od prawej ku lewej stronie dotąd, dopóki nie otrzyma się czystego lub jednobarwnego pola widzenia.

Przyrządy polaryzacyjne są różnie budowane, skale ich przy analizatorze również różnie są dzielone — wskutek tego ten sam roztwór cukrowy na rozmaitych przyrządach daje różny kąt odchylenia, tem bardziej, że do celów praktycznych brano nieraz za podstawę roztwory cukrowe o niejednakowej koncentracji i zapomocą takich roztworów ustalano t. zw. *empiryczne* skale. Znając jednak zasadę takich skal, można wskazówki jednego przyrządu polaryzacyjnego przemieniać na skalę drugiego i każdy przyrząd polaryzacyjny można użyć do badania t. j. do oznaczania ilości cukru w roztworze, winie, piwie lub nawet w ciałach stałych, które się dadzą w roztwór przeprowadzić.

W badaniu takim napotykaemy nieraz na trudności z powodu, że w danym cieple lub roztworze może być kilka ciał cukrowych lub nawet niecukrowych, niejednakowo skręcających światło spolaryzowane w jedną lub nawet przeciwne strony. W tym razie trzeba dane roztwory nieraz od obcych ciał oczyszczać, uwalniać lub optyczne oznaczenie cukru często kombinować z oznaczeniem n. p. chemicznem.

§. 43. Przyrządy polaryzacyjne mogą być używane zatem w praktyce laboratoryjnej, w praktyce fabrycznej różne. Główniejsze opisać tu wypada ze względu na sposób postępowania z nimi i ze względu głównie na urządzenie ich skal, z których się korzysta przy badaniu danego cukru, przy ilościowem jego oznaczaniu.

1. Przyrząd Biota-Mitscherlicha, podany jeszcze w r. 1840., jak okazuje fig. 74. i 75., osadzony na stałym statywie, na belce metalowej *d*; zawiera on w końcu rurki *a* nikol polaryzujący światło, stały, nieruchomy, za nikolem *a* znajduje się soczewka zbierająca *e*, która promienie światła czyni równoległymi, na drugim przeciwnym końcu znajduje się w rurce drugi nikol *b* t. zw. analizator, który za pomocą rą-

czki *c* można obracać około osi rurki w jedną lub drugą stronę na 360° . Pojedyncza lub podwójna wskazówka połączona stale z rączką *c*, obraca się po dzielonej tarczy koła, osadzonego stale na belce *d*. Po

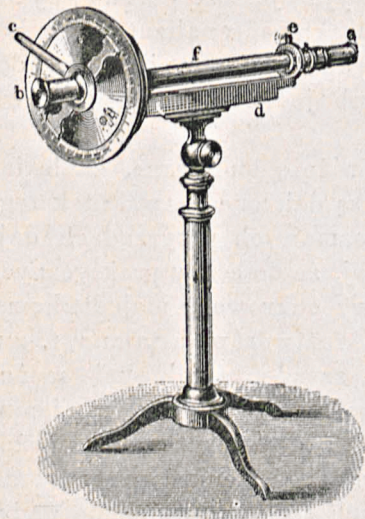


Fig. 74.

między nikole *a* i *b* wstawia się rurkę *f* z badanym roztworem cukrowym; końce rurki są prostopadle do jej osi i zupełnie gładko, delikatnie przyszlifowane; na końce te nakłada się grubsze, okrągłe płytki szklane, które szczelnie gwintowaną mufą przymocowywa się do końców rurki przy pomocy naklejonych na nie, również gwintowanych małych rurek mosiężnych. Długość rurki *f* zawarta między dwiema okrągłymi płytkami powinna być dokładnie

wymierzona, wynosić n. p. $200\text{ mm} = 20d$, gdyż przy oznaczaniu t. zw. właściwej skręcalności ciał, ilość ta wchodzą

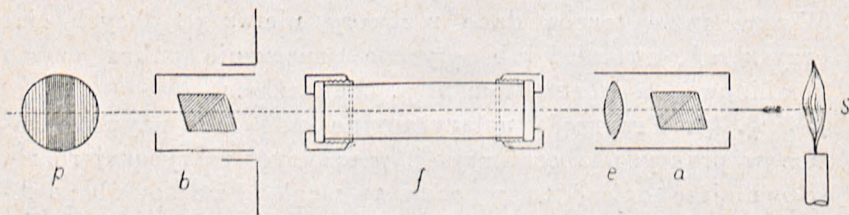


Fig. 75.

do wzoru str. 14., §. 7., wpływa na wielkość skręcalności właściwej lub cząsteczkowej.

Przed nikolem *a* ustawia się w pewnej odległości, aby przez rozgrzewanie nikol się nie zmieniał i nie pękł przypadkiem, jednobarwne źródło światła n. p. lampkę gazową lub spirytusową, których płomień zabarwia się na żółto perłą z soli kuchennej; w innych razach można brać i inne źródło światła. Skala jest na kole tak urządzoneą, że na 0° i 180°

wskazuje bez roztworu cukru najciemniejsze pole widzenia; przy 90° i 270° najjaśniejsze. Przed zaczęciem badania ustawia się wskazówkę analizatora na 0° t. j. otrzymuje się najciemniejsze pole widzenia, gdyż wtedy płaszczyzna polaryzacji światła i główny przekrój analizatora idą równolegle, zlewają się z sobą. Jeżeli teraz włożymy rurkę, napełnioną roztworem cukrowym, to wtedy roztwór cukrowy odchyli płaszczyznę polaryzacji o jakiś kąt α t. j. pole widzenia rozjaśni się. Dla oznaczenia wielkości kąta α potrzeba analizator obrócić o tyle stopni, aż znów płaszczyzna polaryzacji światła i główny przekrój analizatora staną się równoległymi t. j. aż otrzymamy pierwotne ciemne pole widzenia. Na skali odczytujemy ten obrót analizatora $=\alpha$, równy kątowi skręcenia dla danego roztworu cukru.

Jeżeli po włożeniu rurki z roztworem cukru ginie światło przy obrocie analizatora w kierunku wskazówki zegarowej, to roztwór jest prawoskrętnym; przy znikaniu światła przy obrocie analizatora w przeciwnym do biegu wskazówki zegarowej kierunku — cukier będzie lewoskrętnym.

Przyrząd *Mitscherlicha* niekiedy zaopatrzony jest w tarzowatą diafragmę przed polaryzatorem, co pozwala oku łatwiej przyswajać się do światła; na końcu zaś aparatu często dla zwiększenia siły światła umieszcza się wklęsłą soczewkę oświetlającą; niekiedy na analizatorze umieszczoną jest mała luneta; najważniejszym zaś dodatkiem na tym i innych przyrządach jest umieszczenie *noniusza* fig. 76., który

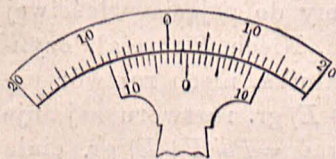


Fig. 76.

pozwala na odczytywanie nie tylko całych, lecz i dziesiętnych części stopnia. 10 podziałek noniusza $= 9^\circ$ skali, zatem jedna podziałka noniusza wskazuje $0,1^\circ$ skali. Na dołączonej figurze kąt skręcenia $= +2,6^\circ$, gdyż zerowa kreska noniusza leży pomiędzy 2° i 3° , zaś szósta kreska noniusza zlewa się z kreską skali.

Za pomocą polarimetru ze skalą kołową można oznaczać procentową zawartość cukru w roztworach, resp. w ciałach stałych; można oznaczać t. zw. właściwą i cząsteczkową skręcalność nie tylko cukru, lecz w ogóle ciał optycznie czynnych.

Biot wykazał, że kąt skręcenia α zależy: 1^o od stężenia roztworu, 2^o od jego ciężaru właściwego, 3^o od długości warstwy roztworu i niekiedy jeszcze od innych warunków. Jeżeli do tej samej rurki damy różne płyny, to wtedy wskutek różnych ich gęstości działają na promień światła różne masy ciał i sprawiają różne odchylenie. Działanie tych ciał znajdziemy, jeżeli przyjmiemy, że mają one gęstość = 1, t. j. że są one tak rozcieńczone, iż 1^{cc} zawiera 1 gr. Zatem dzieląc odczytany α przez gęstość d otrzymamy:

$$[\alpha] = \alpha : d$$

t. zw. *właściwą skręcalność* badanego w roztworze ciała.

Jeżeli za jednostkę gęstości przyjmiemy wodę w +4^oC, wtedy właściwa skręcalność będzie skręceniem płaszczyzny polaryzacji, jakie sprawia 1 gr. ciała w 1^{cc} i warstwie dłuższej 1 dm.

W roztworach stężenie c wyraża ilość gramów czynnego ciała w 100^{cc}, zatem 1^{cc} zawiera $c/100$ gr. Jeżeli taki roztwór skręca na kąt α , wtedy właściwa skręcalność przy zawartości 1 gr. w 1^{cc} rozpuszczonego ciała będzie:

$$[\alpha] = \frac{\alpha \cdot 100}{c} = 100\alpha/c.$$

Jeżeli stężenie roztworu będzie podane w procentach wagowych, wtedy inaczej dochodzimy do pojęcia właściwej skręcalności dla rozpuszczonego ciała. Niech P gr. ciała czynnego znajduje się w E gr. rozpuszczalnika, niech roztwór posiada ciężar właściwy d , wtedy $(P+E)$ gr. roztworu zajmuje $(P+E)/d$ cc, zatem 1^{cc} będzie zawierać $= Pd/(P+E)$ gr. ciała czynnego. Jeżeli ta ilość sprawia skręcenie $= \alpha$, wtedy płyn, posiadający 1 gr. ciała czynnego w 1^{cc} sprawi skręcenie:

$$[\alpha] = \alpha : Pd/(P+E) = \alpha P + \alpha E / Pd.$$

Jeżeli p wyraża procentową zawartość czynnego ciała w 100 cz. wagowych roztworu, to $p = 100P/(P+E)$, więc wtedy:

$$[\alpha] = 100\alpha/p.d.$$

Jeżeli jeszcze q przedstawia ilość rozpuszczalnika w 100 cz. wagowych roztworu, wtedy znów:

$$[\alpha] = 100\alpha/(100 - q).d.$$

Znając wartości $[\alpha]$, α i d dla jakiegoś ciała, wtedy można obliczyć p . Mamy więc dla praktyki ważny wzór:

$$p = 100\alpha/[\alpha].d.$$

Na tej podstawie opiera się sposób ilościowego oznaczania ciał optycznie czynnych n. p. ciał cukrowych.

Oprócz właściwej skręcalności $[\alpha]$, używanem bywa jeszcze do zcharakteryzowania ciał pojęcie cząsteczkowej skręcalności $[M]$, które oznacza skręcenie, jaką by dała ilość ciała, równa jego ciężarowi cząsteczkowemu, wyrażonemu w gramach, zawarta w 1^{cc} i przy warstwie płynu = 1. Jeżeli ciężar cząsteczkowy ciała = M , wtedy skręcalność cząsteczkowa będzie:

$$[M] = \alpha M.$$

Aby nie otrzymywać zbyt wielkich liczb, zwykle cząsteczkową skręcalnością nazywamy 0,01 część powyższej wielkości t: j.

$$[M] = \alpha M / 100.$$

Weźmy przykład konkretny: roztwór sacharozy, którego $c = 10$ gr. w 100^{cc}, okazuje przy długości rurki = 200 mm. = 2 dm., przy oświetleniu sodowem kąat odchylenia $\alpha = +13,3^\circ$, to znaczy, że $\alpha = 13,3/2 = 6,66^\circ$. Zatem znajdziemy:

$$[\alpha]_D = \frac{13,3 \times 100}{2 \times 10} = \frac{6,66 \times 100}{1 \times 10} = 66,6^\circ,$$

a ponieważ sacharoza posiada wielkość cząsteczkową $M = C_{12}H_{22}O_{11} = 342$, przeto będzie:

$$[M] = \frac{66,6 \times 342}{100} = 227,8^\circ.$$

Drugi przykład: roztwór sacharozy, okazujący ciężar właściwy $d_{20}^4 = 1,08109$, w rurce długiej na 200 mm. = 2 dm., okazuje $\alpha_D = 26,5^\circ/2 = 13,25^\circ$, zatem znajdziemy:

$$\begin{aligned} p &= 100\alpha / [\alpha] \cdot d = 100 \times 26,50/2 \times 66,6 \times 1,08109 = \\ &= 100 \times 13,25/66,6 \times 1,08109 = 18,5\% \text{ sacharozy.} \end{aligned}$$

Zamiast posługiwania się przeliczaniem, zwykle skala przyrządów urządzaną jest praktycznie. W przyrządzie n. p. *Mitscherlich'a* 75 gr. sacharozy w 100^{cc} w 200 mm. rurce polaryzuje na $+100^\circ$. Zatem 1^o podziałki = 0,7500 gr. sacharozy. Jeżeli zatem wzięto n. p. 15 gr. cukrzycy rozpuszczono w 100^{cc} i przy polaryzacji otrzymano $\alpha = 16,1^\circ$, wtedy znajdziemy: $0,75 \times 16,1 = 12,075$ gr. sacharozy; czyli będzie = $0,75 \times 100/15 = 80,5\%$ sacharozy w badanej cukrzycy.

Ciała prawo i lewo skrętne na przyrządzie *Biot-Mitscherlich'a* można odróżnić w następujący sposób. Jeżeli skala ustawioną jest na 0° , wtedy pole widzenia

jest najciemniejsze; po włożeniu rurki z ciałem optycznie czynnym pole widzenia się rozjaśnia, potrzeba więc analizator obracać na prawo lub na lewo, aż się otrzyma pierwotne pole widzenia ciemne. Jeżeli kąt znaleziony skręcenia analizatora na prawo będzie mniejszym od kąta skręcenia na lewo, to dane ciało będzie prawo skrętnem; przy kącie $-\alpha^0 < +\alpha^0$ ciało będzie lewo skrętnem. Jeżeli n. p. przy nastawieniu na ciemność otrzymano $\alpha = +40^0$, a przy skręcaniu w lewo ciemność występuje przy $\alpha = -140^0$, wtedy badane ciało jest prawo skrętnem. Przy ciałach ze znaczną skręcalnością można napotkać tu trudności, przeto należy brać rurki o połowę krótsze lub roztwory dwa razy słabsze. Wtedy kąt skręcenia powinien wypaść o połowę mniejszy, niż przy roztworze pierwotnym. Jeżeli zatem dla poprzedniego przykładu przy prawoskrętnem ciecie występuje ciemność przy 20^0 resp. 200^0 , to przy ciecie lewoskrętnem ciemność wystąpi przy 110^0 i 290^0 , gdyż $290^0 = 360 - 140/2$.

2. Przyrząd Soleil'a fig. 77. zbudowany w 1848r., następnie udoskonalony przez *Dubosq'a*, *Ventzke'go*, który zaprowadził w nim

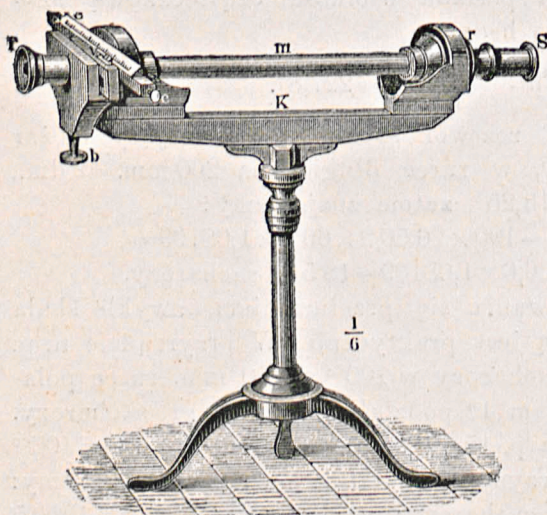


Fig 77.

inną skalę i *Scheibler'a*, który znów udoskonalił go pod względem praktyki cukrowniczej; jest inaczej zbudowany, niż poprzedni przyrząd *Biot'a - Mitscherlich'a*. W przyrządzie *Soleil'a* nie oznacza się wprost kąta odchylenia płaszczyzny światła spolaryzowanego, lecz grubość płytki kwarcowej, której skręcalność równa się skręcalności roztworu badanego ciała. Z gru-

bością płytki kwarcowej zmienia się jej skręcalność. Kwarc odróżniamy prawo i lewoskrętne; zatem dwie różnej skręcal-

ności płytki kwarcowe, wzięte w równej grubości znoszą całym działaniem światła; jeżeli zaś jedna z płytek będzie grubszą, to wtedy światło przez grubszą płytkę odchyli się na prawo lub lewo, zależnie od przewagi grubości danej płytki.

W przyrządzie *Soleil'a* światło gazowe lub z lampy naftowej przechodzi najpierw polarizator, t. j. pryzmat ze szpatu wapiennego, następnie światło zpolaryzowane przechodzi przez podwójną płytkę kwarcową fig. 78. grubą na 3.75 mm. i złożoną z dwóch równych połówek: prawoskrętnej *r* i lewoskrętnej *l*. Przepuszczone przez tę płytkę światło daje pole

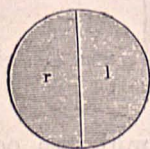


Fig. 78.

widzenia, rozdzielone wyraźną prostopadłą kreską, jako linią zetknięcia dwóch płytek kwarcowych, na dwie połowy koła. Białe zwykłe światło z lampy, gazu po przejściu przez płytki kwarcowe rozkłada się na światło różnobarwne. Część różnobarwnego światła, zależnie od położenia płaszczyzn polaryzacji, po przejściu przez analizator nie dostaje się do oka; inna część światła nadaje płytkom kwarcowym oznaczoną barwę mieszaną, bladą, niebieskawo-fioletową, która przy najslabszej zmianie płaszczyzny polaryzacji przechodzi w niebieską lub czerwoną. Przepuszczone przez tę podwójną płytkę kwarcową światło pada dalej w przedniej części przyrządu na płytkę kwarcową *Q* fig. 79. o dowolnej

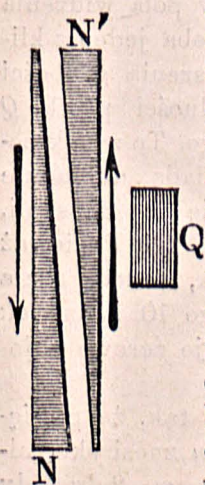


Fig. 79.

grubości i dowolnej skręcalności n. p. prawej, następnie na podwójną płytkę kwarcową złożoną z dwóch klinów *NN'* t. zw. kompensator, którego obie połowki *NN'* są jednej i tejsamej skręcalności n. p. lewej, lecz przeciwniej skręcalności płytki *Q*. Przez zsuwanie lub rozsuwanie tych płytek w kierunku strzałek można ich wspólną grubość zmienić tak, że będzie ona równą grubości płytki *Q*, a wtedy zjawiska polaryzacji światła całkowicie zostaną zniesione i wtedy światło, przechodząc jeszcze przez analizator, da jednobarwne pole widzenia, które można dokładnie obserwować zapomocą małej lunety, umieszczonej za analizatorem. Takie nastawienie przyrządu nazywa się zerowym.

Przy położeniu *a* fig. 80. klinów *B* i *C* grubość ich dorównywa grubości płytki *A*, zatem światło nie będzie spolaryzowane, obie połówki pola widzenia będą jednobarwne;

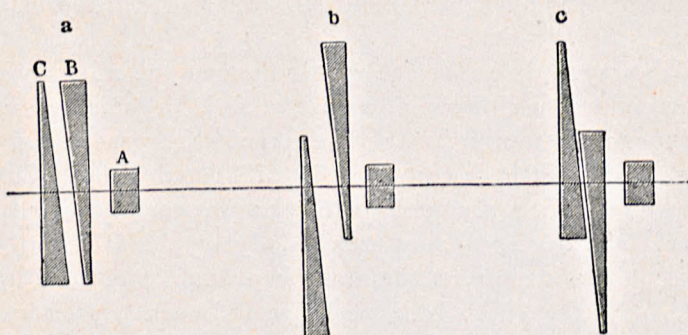


Fig. 80.

przy położeniu *b* klinów *B* i *C* grubość ich jest mniejszą od grubości płytki *A*, przeto światło będzie odchylone na prawo, w położeniu zaś *c* klinów *C* i *B* grubość wspólna obu klinów jest większą od grubości płytki *A*, a więc światło będzie odchylone na lewo; w obu ostatnich razach obie połówki pola widzenia będą niejednostajnie zabarwione.

Jeżeli do przyrządu nastawionego na 0° włożymy rurkę z roztworem cukrowym, wtedy prawa skręcalność cukru i skręcalność prawa płytki kwarcowej zsumują się, odchylenie promieni w prawo będzie przeważać, równość barw pola widzenia będzie zniesioną i dla jej przywrócenia potrzeba jeden z klinów *N* lub *N'* (*B* lub *C*) przesunąć dla zwiększenia grubości płytki kompensacyjnej i dorównania skręcalności płytki *Q* resp. *A* wraz z skręcalnością roztworu cukrowego. To zwiększenie grubości płytek *NN'* resp. *B* i *C* odpowiada dokładnie skręcalności roztworu cukrowego i mierzy się ono na skali, stale połączonej z klinami płytki kwarcowej *NN'*. Ponieważ tu chodzi o dokładne odczytywanie podziałek, przeto skala zaopatrzoną jest również w noniusz, którego 10 podziałek odpowiada 9 podziałkom skali. Fig. 81. okazuje zerowe położenie skali, fig. 82. wskazuje $\alpha = +38,5^\circ$.

Skala przyrządu *Soleil'a* urządzoną jest tak, że powiększenie ogólnej grubości kompensatora o 1 mm znosi skręcalność roztworu cukrowego w warstwie $=200\text{ mm} = 2\text{ dm}$, gdy

roztwór ten zawiera 16,35 gr. sacharozy w 100^{cc}. Przesunięcie jednego z klinów kompensatora od 0° do otrzymania równobarwności pola widzenia dla tak stężonego roztworu cukru

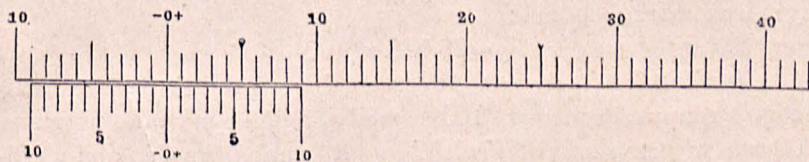


Fig. 81.

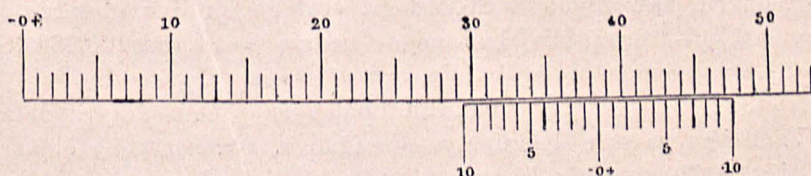


Fig. 82.

oznaczono na skali liczbą 100° i całą długość przesunięcia skali rozdzielono na równych 100 części. Zatem każda część skali, albo *każdy* 1° skali odpowiada 0,1635 gr. sacharozy w 100^{cc} płynu.

Jeżeli zatem nieznanego stężenia roztwór cukrowy na przyrządzie *Soleil'a*, przy równości barw w polu widzenia daje α° , wtedy procentowa zawartość p cukru w roztworze będzie :

$$p = 16,35 \cdot \alpha^\circ / 100.$$

3. Przyrząd Soleil-Ventzke'go. *Ventzke* w przyrządzie *Soleil'a*, odpowiednio w budowie zmienionym, użył do ustalenia skali inny roztwór cukrowy, wskutek tego stopnie jego skali różnią się od stopni skali *Soleil'a*. Mianowicie użył on roztwór zawierający 26,048 gr. sacharozy w 100^{cc}, roztwór taki okazuje ciężar właściwy = 1,1000 w 17,5° C. Sprawione przez taki roztwór sacharozy w rurce długiej na 200 mm = 2 dm przesunięcie klina kwarcowego po wystąpieniu jednobarwności obu połów pola widzenia oznaczył przez 100° i odległość skali od położenia 0° do 100° rozdzielił na 100 równych części. Zatem w tak zmienionym przyrządzie *Soleil-Ventzke'go* 100° skali

=26,048 gr. sacharozy w 100^{cc}, a $1^\circ = 0,26048$ gr. sacharozy w 100^{cc}. Jeżeli zatem, nieznanego stężenia roztwór cukrowy w rurce 200 mm po otrzymaniu równości obu połówek pola widzenia daje α° , wtedy procentowa zawartość cukru w danym roztworze będzie:

$$p = 26,048 \cdot \alpha / 100.$$

Przykład: wzięto 26,048 gr. stałego produktu cukrowniczego, rozpuszczono w 100^{cc} wody i polaryzowano w rurce 200 mm w przyrządzie *Ventzke*'go. Równobarwność obu połówek pola widzenia otrzymano przy $\alpha = +81,3_0$. Ponieważ $1^\circ = 0,26048$ gr. sacharozy przeto $81,3^\circ$ da $= 81,3 \times 0,26048 = 21,18$ gr. cukru, zawartych w 26,048 gr. stałego produktu, przeto w 100 gr. produktu badanego będzie $= 21,18 \times 100 / 26,048 = 81,3_0$, co właśnie wskazała *wprost* skala przyrządu.

Jeżeli zatem przy badaniu polaryzacyjnym przyrządem *Ventzke*'go zawsze będziemy odważać t. zw. *normalny* ciężar t. j. 26,048 gr. ciała badanego stałego, czy płynnego, wtedy odczytany kąt skali α° zawsze przedstawi nam procent sacharozy w badanym ciecie. Przy użyciu nie normalnego, lecz innego *dowolnego*, w każdym razie *znanego* ciężaru n. p. m gr. badanego ciała, rozpuszczonego w 100^{cc} i polaryzowanego w rurce 200 mm z odczytanego kąta α° , możemy prostem obliczeniem znaleźć procentową zawartość sacharozy w danym ciecie. W tym razie mamy $= \alpha^\circ \cdot 0,26048 = c$ gr. sacharozy, zawartej w m gr. ciała, przeto $x : c = 26,048 : m$, skąd $x = 26,048 c / m = \%$ sacharozy w badanym ciecie. Naturalnie, ponieważ skala przyrządu *Ventzke*'go idzie tylko do 100^o, przeto ilość m musi być braną *mniejszą* od 26,048 gr. Przy odważeniu $m > 26,048$ gr. należy tę ilość m rozpuszczać nie w 100, lecz w 200^{cc} wody i polaryzować w rurce 200 mm, albo ilość m rozpuścić w 100^{cc}, lecz użyć rurkę 100 mm; w obu jednak tych razach potrzeba przy obliczeniach odczytany kąt α podwoić t. j. zastąpić przez kąt $= 2\alpha$, lub wprowadzając w obliczenie sam kąt α , ostateczny wynik pomnożyć przez 2, gdyż skala przyrządu jest oznaczoną według stałego stężenia i według stałej długości warstwy płynu cukrowego. Przy roztworach mętnych, ciemnych bierze się często do badania połowę ciężaru 26,048 t. j. 13,024 gr. rozpuszcza w 100^{cc} i polaryzuje w rurce 200 mm. I w tym razie przy obliczeniach potrzeba odczytany kąt α podwoić.

W przyrządzie *Soleil'a* fig. 77. światło z lampy przechodzi przez rurę *S*, w której znajduje się achromatyczny podwójny pryzmat, odchylający zwyczajnie załamane światło na bok do przyrządu, światło następnie przechodzi przez podwójną płytkę kwarcową *r*, dalej przez rurkę *m*, zawierającą roztwór cukrowy. W rurce *T* znajduje się analizator, złożony z podwójnej pryzmy szpatowej, która w tym przyrządzie nie obraca się koło swej osi, lecz jest tak ustawiona, że jej płaszczyzna drgań światła jest równoległą z płaszczyzną pryzmatu w *S*. Pomiedzy rurką *m* i analizatorem *T* znajduje się klinowaty kompensator *NN'* i płytka kwarcowa *Q*. Metalowa oprawa klina *N* ma podziałkę *e*, klin *N* ma w oprawie noniusz *v*. Przesuwanie klinów odbywa się za pomocą trybowego urządzenia i guzika *b*. Skala jest tak urządzona, że grubość płytki złożonej z klinów *NN'* zmienia się o 1 mm przy przesunięciu 0° noniusza o 10° skali głównej, zatem przesunięcie o 1° skali odpowiada zmianie grubości płytek $=0,1\text{ mm}$, a ponieważ noniusz pozwala ocenić $0,1^\circ$, przeto sumarycznie na przyrządzie tym można ocenić, odczytać zmianę grubości klinów $NN' = 0,01\text{ mm}$.

W przyrządzie *Soleil-Ventzke'go* fig. 83. białe światło,

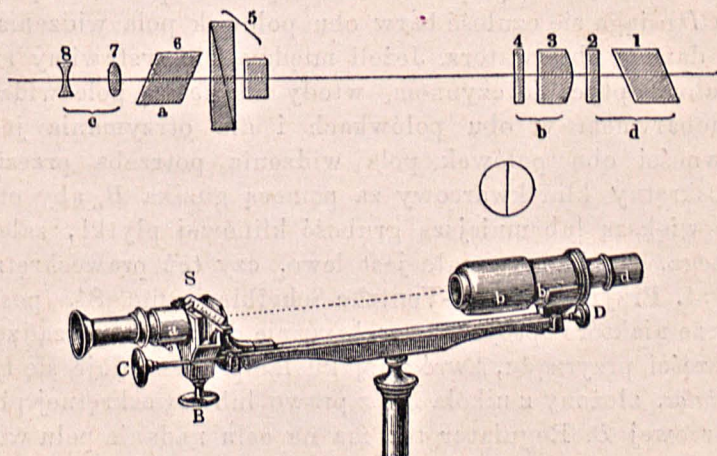


Fig. 83.

padające na *d*, zostaje przez pryzmat Nicola 1 spolaryzowane, następnie przez płytkę kwarcową 2, wyciętą prostopadle do

osi optycznej, płaszczyzna polaryzacji różnych barw, zostaje różnie odchyloną, poza tem idzie achromatyczny pryzmat ze szpatu wapiennego 3, z jednej strony wypukły, aby przechodzącym promieniom światła nadać kierunek równoległy, poza tem leży płytką kwarcową 4, gruba na $3,75\text{ mm}$ (niekiedy $2 \times 3,75 = 7,50\text{ mm}$) i złożona z połówek prawo i lewoskrętnego kwarcu; część 5 przedstawia wyżej omawiane urządzenie klinów kwarcowych wraz z płytką kwarcową, które za pomocą urządzenia trybowego i guzika *B* można odpowiednio w jedną lub drugą stronę przesunąć. Kliny są oprawione w ramki metalowe, mające skalę *S* z noniusem. Pomiedzy 4 i 5 wkłada się rurkę z roztworem cukru lub wogóle z płynem badanym. W 6 znajduje się analizator; przez 7 i 8 t. j. przez lunetę nastawia się najwyraźniejsze pole widzenia jednobarwne.

Światło białe, spolaryzowane przez 1, zmienione przez 2, 3 na światło barwne, pada na płytkę 4 tak dobranej grubości ($3,75\text{ mm}$), aby średnie barwy widma zostały odchylone o 90° (przy $7,50\text{ mm}$ o 180°) w jednej połówce w prawo, w drugiej w lewo. Zatem obie połówki przy równoległym lub skrzyżowanym położeniu płaszczyzny polaryzacji w 1 i 6 będą zawsze równo zabarwione; przez obrót zaś części 2 i 3 przenosią trybową *CD* osiąga się czułość barw obu połówek pola widzenia dla oka danego obserwatora. Jeżeli między 4 i 5 wstawimy rurkę z ciałem optycznie czynnym, wtedy ukaże się pole widzenia różnobarwnem w obu połówkach i dla otrzymania jednobarwności obu połówek pola widzenia potrzeba przesunąć lewoskrętny klin kwarcowy za pomocą guzika *B*, aby otrzymać większą lub mniejszą grubość klinowej płytki, zależnie od tego, czy badane ciało jest lewo, czy też prawoskrętnem.

4. Przyrząd Soleil-Ventzke-Scheibler'a fig. 84. posiada jeszcze niektóre specjalne, praktycznie dodatkowe urządzenia. W części przyrządu, zwróconej ku lampie, znajduje się t. zw. *regulator*, złożony z nikola *A* i z prawo lub lewoskrętną płytką kwarcową *B*. Regulator ten ma na celu nadanie polu widzenia resp. podwójnej płytce *D*, przy użyciu światła lampy, różniącego się nieco od zwykłego światła dziennego, albo przy użyciu słabo zabarwionych płynów, czułości barw przejściowych, przez co najmniejsza różnica w zabarwieniu połówek

poła staje się dla oka widoczną. Skręcalność płytki kwarcowej *B* nie może szkodliwie oddziaływać na równość barw podwójnej płytki *D* z tego powodu, że leżący między niemi

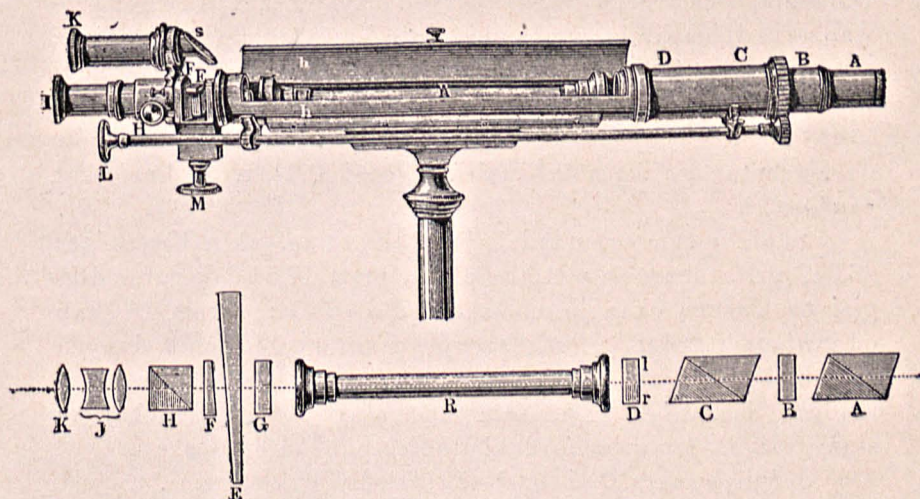


Fig. 84.

nikol *C* przechodzące przez płytkę *B* promienie znowu zlewa w jedną i tę samą płaszczyznę. Przez obrót regulatora około osi zapomocą przenośni *L* można dla każdego oka dobrać najodpowiedniejszą czułą barwę. W *C* znajduje się nikol polaryzujący, w *D* płytka podwójna *G*, *E*, *F* przedstawia znany kompensator, którego jeden z klinów *E* a z nim i skala poruszana być może za pomocą śruby *M*, gdy zaś na klinie *F* umieszczony jest nieruchomo z klinem noniusz; *H* przedstawia analizator, zaledwie dający się śrubą przesuwad nieco ze swego położenia przy nastawianiu 0° , zwykle nieruchomy, stały; *K* przedstawia lupę powiększającą, zaopatrzoną w zwierciadelko *s* i pozwalającą na odczytywanie wskazań skali; *J* jest wreszcie lunetą dla obserwowania pola widzenia. Obie części *K* i *J* można zsuwać lub rozsuwać i przez to zastosować do każdego oka; *R* przedstawia rurkę napełnioną ciałem optycznie czynnym.

Po nastawieniu przyrządu na 0° , obie połowy pola widzenia są równo zabarwione; jakoś barwy można sobie dobrać obrotem regulatora za pomocą przenośni *L*. Jeżeli po nastaw-

wieniu na 0^0 nie osiąga się równości barw obu połówek pola, wtedy koryguje się 0^0 słabym pokręceniem w jedną lub drugą stronę analizatora *H*. Można się obejść bez równości barw w polu widzenia, lecz trzeba wtedy przy odczytywaniu skali wprowadzać odpowiednią poprawkę. Jeżeli n p. zamiast 0^0 noniusz okazuje $\alpha = +0,2^0$, przeto od odczytanego przy polaryzacji płynu kąta α^0 trzeba *odjąć* $0,2$ t. j. odczytany kąt wyniesie $=\alpha^0 - 0,2^0$; gdyby noniusz wskazywał $\alpha = -0,2$, wtedy znów do odczytanego kąta α^0 należy *dodać* $0,2^0$ t. j. brać kąt $=\alpha^0 + 0,2^0$.

Skala w tym przyrządzie jest taką samą, jak u *Ventzke*'go: 26,048 gr. sacharozy w 100^{cc} płynu przy $17,5^0$ C w rurce długiej na 200 mm okazuje na skali $\alpha = +100^0$; zatem 1^0 skali odpowiada 0,26048 gr. sacharozy i sposób obliczania danych spostrzeżeń polaryzacyjnych będzie ten sam, co i przy przyrządzie *Ventzke*'go. Ten sam normalny roztwór sacharozy służy też do *sprawdzania* dokładności punktu 100^0 skali.

Jeżeli punkta 0^0 i 100^0 znajdziemy dokładnie, to jest jeszcze możliwość błędów w pośredniej części skali. Dla skontrolowania całej rozciągłości skali wprowadził *Schmidt* i *Haensch* drugi kompensator klinowy; w takich przyrządach, zamiast płytki kwarcowej *G* na fig. 84., znajduje się *druga* para klinów kwarcowych, o zupełnie równych, lecz przeciwnych skręcalnościach z parą pierwszą; i w tej drugiej parze jeden klin jest stały, drugi przesuwalny. Każda para klinów posiada swoją skalę i noniusz; każdą skalę można przesuwac oddzielnie, niezależnie od drugiej. Fig. 85. okazuje przednią część takiego przyrządu z *podwójną kompensacją*: część *J* przedstawia składniki lunety, *H* analizator, *D'* pierwszą parę klinów, *E'* drugą parę klinów, zastępującą płytkę *G* w fig. 84.; *MM'* przedstawiają urządzenia śrubowe dla każdej pary klinów. Skala pierwszej pary klinów t. zw. kontrolna posiada podziałkę *czerwoną*. Przez lunetę *KS* widzimy obie skale jedną nad drugą. Równość barw obu połówek pola widzenia będzie wtedy, gdy grubość jednej pary klinów będzie dokładnie równa grubości drugiej pary i jeżeli obie pary klinów są zupełnie prawidłowo wyrobione, wtedy przy wszystkich jednakowo wielkich przesunięciach wskazówki obu skal powinny być zawsze jednakowe. Dla sprawdzenia dokładności przyrządu ustawia się 0^0 noniusza skali roboczej na podziałki 10, 20, 30, 40⁰....; toż

samo czyni się z 0° noniusza skali kontrolnej i obserwuje, czy przy równym nastawieniu obu skal, występuje równość barw obu połówek pola widzenia. Jeżeli obie skale są usta-

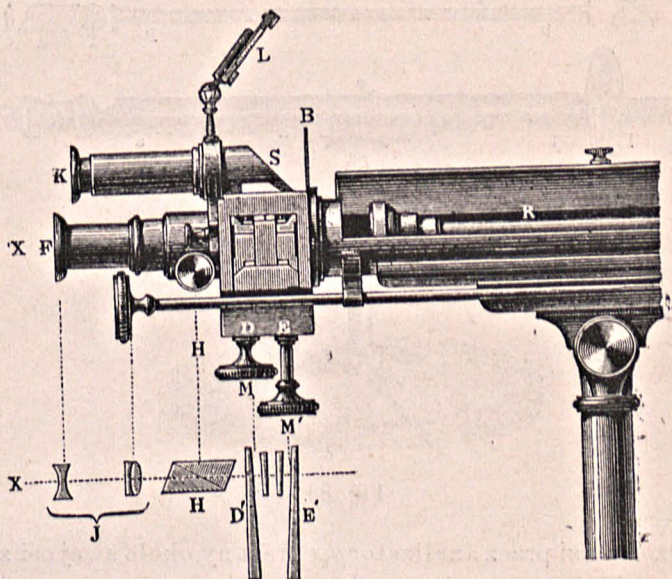


Fig. 85.

wione na 0° i jeżeli po włożeniu rurki z roztworem cukru dla otrzymania równości barw przesunięto skalę roboczą n. p. na $\alpha = +70,4^{\circ}$, to wtedy przy dokładnym przyrządzie i przy dokładnym odczytaniu, po wyjęciu rurki z roztworem cukru powinno się otrzymać równość barw, gdy 0° noniusza skali kontrolnej również wskaże $\alpha = +70,4^{\circ}$.

Dla łatwiejszego odczytywania skal na przyrządzie tym, na lunecie *KS* znajduje się zwierciadelko *L*, mała płytka *B* chroni skalę od postronnego światła. Zwierciadło *L* bierze światło z lampy obserwacyjnej i rzuca je na matową płytę szklaną *S*, a z niej na skalę. Zwierciadło to można na kulowym kolanku odpowiednio podnosić lub opuszczać, przez co skale należycie, wyraźnie zostaną oświetlone.

5. Przyrząd Robiquet'a fig. 86. jest udoskonaleniem przyrządu Mitscherlich'a; jest on mianowicie zezulonym przez wprowadzenie za polaryzatorem *d* Soleil'owskiej podwójnej

płytki kwarcowej f ($3,75\text{ mm}$). Światło pada na soczewkę oświetlającą e , następnie na nikol polaryzujący d , na płytkę f , nastę-

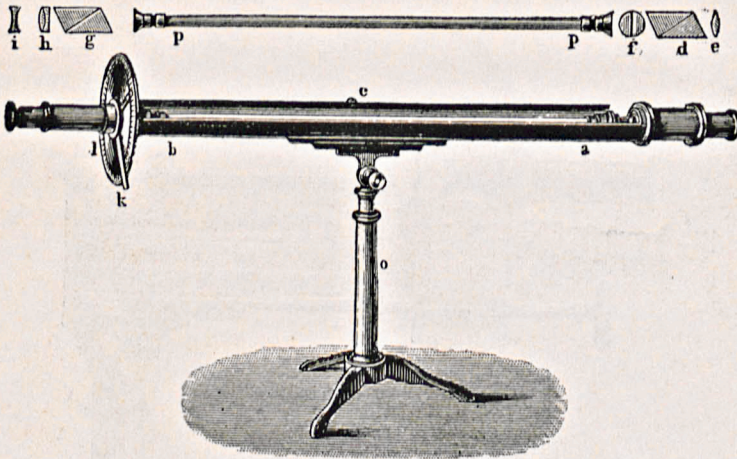


Fig. 86.

nie przechodzi przez analizator g , obracany około swej osi za pomocą rączki k i przez lunetę hi ; kąt skręcenia odczytuje się na dzielnym kole l . Rurkę pp z badanym płynem umieszcza się w rynnie mosiężnej ab , zamykanej również mosiężną pokrywą c . Pole widzenia jest rozdzielone na dwie różnobarwne połówki; przy 0° są one jednobarwne. Wstawiony w rurce pp płyn cukrowy wywołuje różnobarwność obu połówek pola widzenia, którą przez obrót analizatora rączką k trzeba znów doprowadzić do jednobarwności. Odczytany na kole kąt α będzie skręcalnością badanego roztworu.

6. Przyrząd Laurent'a fig. 87. nosi nazwę polarimetru półcieniowego, gdyż urządzenie jego jest tego rodzaju, że przy 0° pole widzenia jest w obu połówkach jednostajnie, lecz słabo (à pénombre) oświetlone przy pomocy jednostajnego światła sodowego. Na fig. 87. światło sodowe pada w B najpierw na soczewkę, wzmacniającą oświetlenie, następnie w E na cienką płytkę z $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$, lub nawet na roztwór tego ciała, zawarty w odpowiedniej rurce zamkniętej. Ten dwuchromian potasowy, pochłaniając inne promienie, przepuszcza tylko światło jednobarwnie żółte. Urządzenie to stosuje się tylko przy bada-

niu płynów bezbarwnych, przy badaniach zaś żółto zabarwionych roztworów musi być usunięte. Światło następnie pada w *R* na polaryzujący, podwójnie łamiący nikol, który za

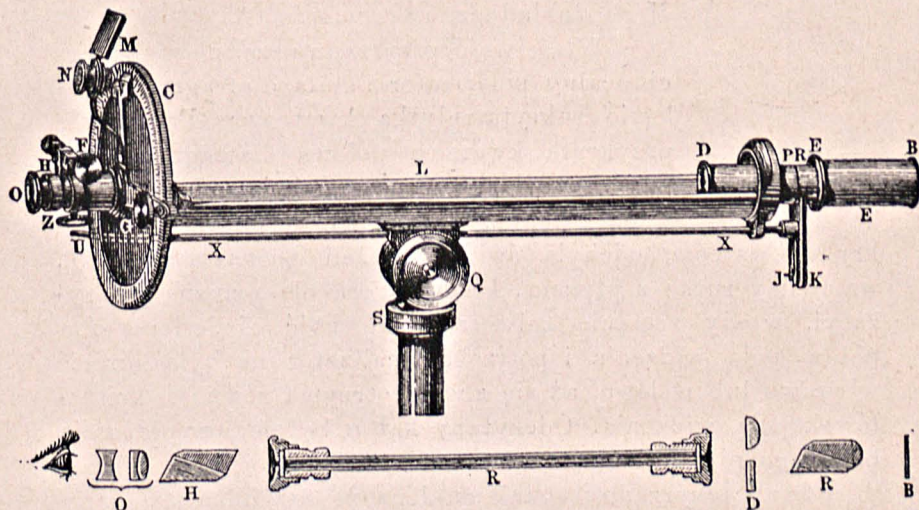


Fig. 87.

pomocą dźwigni *K* i przenośni *UXI* można nieco około jego długiej osi obracać, przez co polu widzenia można nadać nieco mniej lub więcej światła. Jeżeli badany płyn jest bezbarwny lub tylko słabo zabarwiony, wtedy przykręca się całkowicie dźwignię *K*, przez co światło zostanie nieco przyćmione; przy zabarwionych płynach odchyła się dźwignię mniej lub więcej, a przez to osiągnie się w polu widzenia mniejszą lub większą jasność. Skręcanie polaryzatora nie wywiera wcale działania na położenie 0° przyrządu.

Główna część przyrządu znajduje się w *D* jako okrągła diafragma, mająca płytkę szklaną, w połowie pokrytą cienką, odpowiednio oszlifowaną płytką kwarcową; graniczna prostopadła linia tej płytki dzieli pole widzenia na dwie połówki równe fig. 88., *L* jest łożyskiem dla rurki *R*, *C* kołem z podziałką, w rurce *H* znajduje się analizator *H*, który za pomocą ramienia i zazębionego trybu *G* można około osi obracać; rurka *H* przed lunetą *O* posiada drugie ramię, zwrócone do góry, zaopatrzone w noniusz, przed którym jeszcze znajduje

się lupa powiększająca N ; zwierciadelko M odbija światło lampy wprost na skalę; F przedstawia śrubkę regulującą nastawienie 0° , jeżeli to jest potrzebnem; śrubka Z wreszcie służy do utrwalenia położenia nikola H po dokładnem nastawieniu 0° .

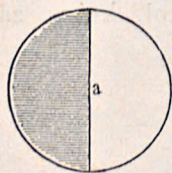


Fig. 88.

Właściwość przyrządu przedstawia zatem obracalny polarizator i stała diafragma, w polowie zakryta płytką kwarcową. Prawa, nie przykryta kwarcem połowa diafragmy przepuszcza zpolaryzowane w R światło bez zmiany w odchyleniu; druga połowa diafragmy, pokryta kwarcem, odchyła światło. Jeżeli po nastawieniu 0° , wstawimy rurkę z płynem, który skręca płaszczyznę polaryzacji, wtedy zostanie zniweczona równość oświetlenia obu połów pola widzenia i potrzeba analizator na tyle skrócić w prawo lub w lewo, aż się znowu otrzyma równość obu połówek pola widzenia. Odczytany kąt α będzie skręcalnością badanego płynu.

Skala przyrządu jest tak ustalona, że podziałka 100° odpowiada skręcalności płytki kwarcowej, grubej na 1 mm ; albo że $16,326\text{ gr.}^*)$ sacharozy w 100°C w rurce 200 mm daje $\alpha = +100^\circ$; w istocie jednak za podstawę skali przyjęto ciężar *normalny* $16,350\text{ gr.}$ sacharozy; zatem $1^\circ\text{ skali} = 0,16350\text{ gr.}$ sacharozy w 100°C roztworu. Jeżeli więc przy badaniu cukru lub jego roztworów odważymy $16,350\text{ gr.}$, rozpuścimy w 100°C i polaryzujemy w rurce 200 mm , t. j. odczytany stopień skali, po ustaleniu równości pola widzenia, da nam wprost *procentową* zawartość cukru.

Fig. 89. okazuje inne urządzenie przyrządu *Laurent'a*. Jednobarwne światło pada na soczewkę oświetlającą A , następnie na nikol polaryzujący B , który za pomocą dźwigni C można na łuku nieco obrócić i obrót na skali łuku ocenić, a następnie stale nikol ten utwierdzić; światło dalej pada na diafragmę D , której jedna połówka przykryta jest cienką płytką kwarcową, oszlifowaną prostopadle do osi optycznej; w drugiej części przyrządu znajduje się analizator E , luneta F . Część ta przyrządu posiada dzieloną tarczę kołową G , obra-

*) Inni uczeni przyjmują wartości między $16,250$ i $16,310\text{ gr.}$

całą razem z analizatorem i lunetą. Dla sprawienia obrotu tarczy znajduje się na tylnej jej stronie koniczne kółko zębate,

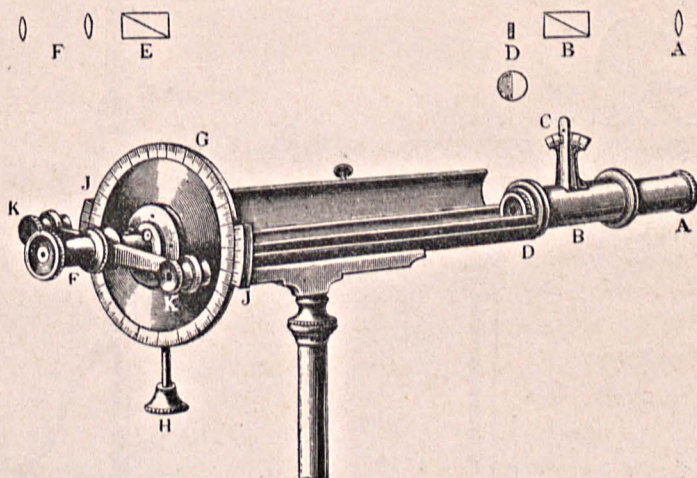


Fig. 89.

którego zęby wchodzą w mały tryb, zakończony guzikiem *H*. Stale utwierdzone noniusze *JJ* odczytywać można przy pomocy lup *KK*.

Nieco znowu odmienną budowę przyrządu *Laurent'a* okazuje fig. 86. i fig. 90. Z palnika gazowego światło zabarwione na żółto NaCl pada na diafragmę, a następnie przez soczewkę *e* promienie światła stają się równoległymi, a przez nikol *d* światło się polaryzuje i pada dalej na diafragmę *f*, której połowa przykryta jest płytką kwarcową, wyszlifowaną równolegle do osi, dalej idzie rurka *pp*, analizator *g* i luneta *hi*.

Za diafragmą może być lub nie być wstawioną płytką z $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$, zatrzymująca niebieskie promienie światła, wysyłane z palnika gazowego. Polaryzujący nikol *d* fig. 90. jest połączony z ramieniem *J*, które się nieco przesuwając może wzdłuż podziałki *K*. Przy pomocy tego urządzenia można płaszczyznę polaryzacji nikola *d* ustawić albo całkiem równoległą do kierunku *AO*, albo też nieco pochylić pod nieznacznym kątem α względem *AO*. Analizator *g* wraz z lunetą *hi* można obracać za pomocą ramienia *G* około osi. Przy obrocie nikola *g* porusza

się po obwodzie dzielonego koła ramię metalowe, zaopatrzone w noniusz, lupę L i zwierciadło M .

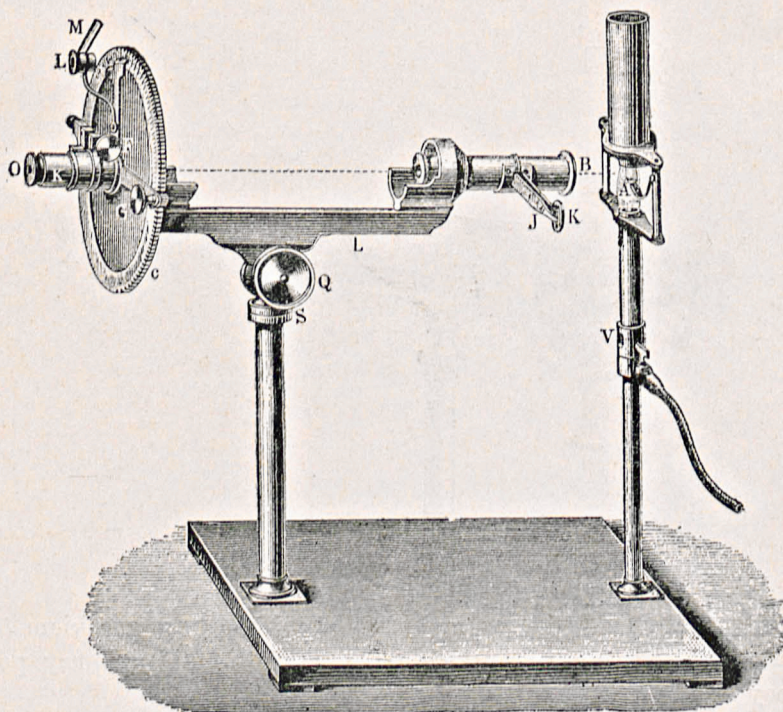


Fig. 90.

Dokładniejszy obraz diafragmy f w przyrządach *Laurent'a* przedstawają dołączone tu jeszcze rysunki I, II, III, IV, fig. 91. lewa strona diafragmy jest pokrytą płytką kwarcową, prawa zaś wolna.

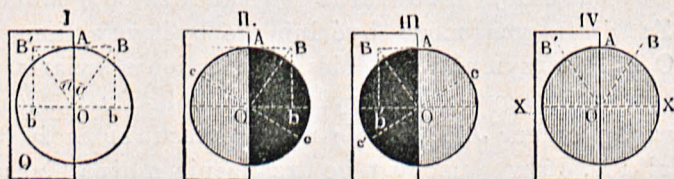


Fig. 91.

Kierunek osi kryształu jest równoległym z krawędzią AO płytki kwarcowej; krawędź dzieli diafragmę na dwie połowy.

Grubość płytki jest tak dobraną, że promienie światła żółtego, spolaryzowane równolegle i prostopadle do osi płytki kwarcowej, przechodząc przez tę płytkę, zmieniają się o połowę długości fali. Jeżeli zatem płaszczyzna polaryzacji OB światła nie przechodzącego przez kwarc względem AO jest nachyloną pod kątem α , to i płaszczyzna polaryzacji OB' światła przechodzącego przez płytkę kwarcową będzie względem OA nachyloną o ten sam kąt α , będzie jednak leżeć po przeciwnej stronie od AO , niż płaszczyzna OB .

Przy ustawieniu płaszczyzny polaryzacji OB polaryzatora przez obrot ramienia J równolegle do AO t. j. równolegle do osi kwarcu, wtedy ukażą się obie połówki pola widzenia równo oświetlone przy jakimkolwiek położeniu nikola g ; natężenie światła przy obrotach do 180° zmienia się między maximum i zerem. Przy ustawieniu płaszczyzny polaryzacji OB pod kątem α względem AO , obie połowy diafragmy przepuszczają światło spolaryzowane, a jego płaszczyzny polaryzacji OB i OB' utworzą kąt 2α . Jeżeli przy tem drugim ustawieniu będziemy obracać nikol g , którego płaszczyzna jest cc' , wtedy otrzymamy zjawiska II, III, IV. W położeniu II zgaśnie światło przepuszczone przez lewą połówkę diafragmy. W położeniu IV, zajmującym środek między II i III, płaszczyzna polaryzacji analizatora g zajmuje położenie XX, przechodzą do analizatora ze światła spolaryzowanego według OB i OB' równe ułamki światła, przez co obie połówki pola widzenia okażą się jednakowo przyciemnionemi. Takie nastawienie będzie nastawieniem 0° , które trzeba utrwalić; najmniejsze skręcenie w prawo lub w lewo daje nierówne oświetlenie obu połówek pola widzenia.

Im kąt nastawienia α będzie mniejszym, tem większą osiągamy jasność i większą czułość; przy płynach bezbarwnych można brać $\alpha=0^\circ$.

Heele zaproponował zamiast zwykłej kwarcowej diafragmy *Laurent'a* naklejać płytkę kwarcową okrągłą, w środku kolisto wyciętą na szklaną płytkę również okrągłą, przez co otrzymuje się pole widzenia, przedstawione na fig. 92., przez co ma się osiągać większą czułość w odczywaniu i łatwiejsze obserwowanie pola widzenia.

7. Przyrząd Schmidt'a i Haensch'a fig. 93. jest półcieniowy z klinową kompensacją i skalą Ventzke'go. Światło

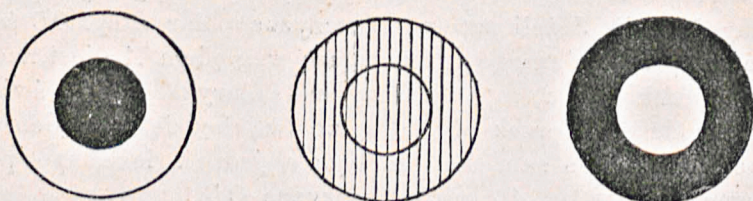


Fig 92.

pada na soczewkę płasko-wypukłą *L*, następnie wprost na pryzmat półcieniowy *P*, który składa się z dwóch nikolów i który światło polaryzuje, a równocześnie wskutek szczegó-

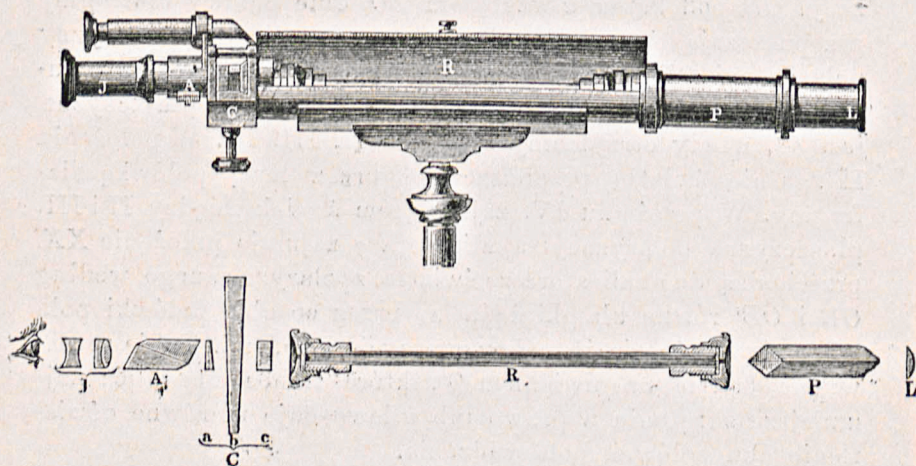


Fig. 93.

niejszej budowy sprawia jednostajne zacinienie pola widzenia i dzieli je zarazem prostopadłą kreską, utworzoną na górnej części pryzmatu na dwie połówki; światło przechodzi następnie przez rurkę *R*; w przedniej części przyrządu znajduje się kompensator *C*, złożony z płytki kwarcowej *c* i z klinów stałego *a* i przesuwalnego *b*, za kompensatorem jest analizator *A*, w końcu luneta *J*. Przy nastawieniu na 0° obie połówki pola widzenia są równo zaciemnione; po włożeniu rurki z ciałem

optycznie czynnym występuje nierówność obu połów pola widzenia; dla przywrócenia równości obu połów potrzeba klin kwarcowy b przesunąć do podziałki a^0 , aż zwiększenie grubości klinów dorówna skręcalności wziętego płynu.

Fig. 94. przedstawia inny przyrząd *Schmidt'a* i *Haensch'a* z t. zw. trójdziałowym polem widzenia, różniący się od poprze-

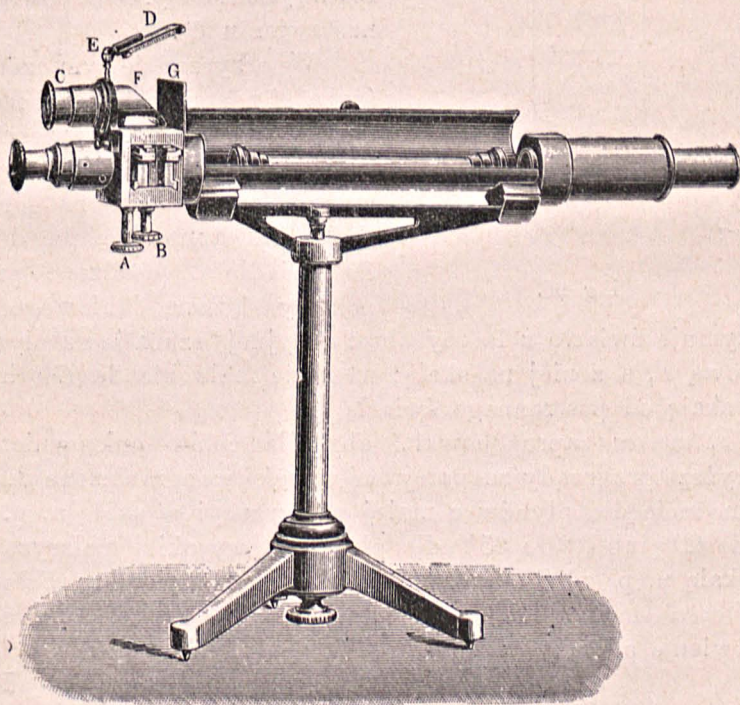


Fig. 94.

dniego głównie tem, że zamiast półcieniowego polaryzatora P , posiada on trzy oddzielne przyzmaty 1, 2, 3, fig. 95. z których dwa, mianowicie 2 i 3 ustawione są względem 1 symetrycznie. Przez okrągłą blendę BB utworzone pole widzenia gg okazuje się rozdzielonem na trzy działy przez dwie cienkie linie prostopadłe ab i ab , odpowiadające krawędziom przyzmatów 2 i 3. Jeżeli przyrząd nastawiono na 0^0 , to wtedy wszystkie trzy działy pola widzenia posiadają równą jasność ggI , za najmniejszym przesunięciem skali na prawo okazuje się w pośrodku pole zaciemnione, a z obu stron pola utworzone

przez pryzmaty 2, 3 jasne jednostajnie *ggII*, przy przesunięciu skali na lewo będzie środek pola jasnym, a obie części boczne równo zaciemnione *ggIII*. Zatem w tym przyrządzie potrzeba nastawiać wszystkie trzy działki pola widzenia na równą jasność *Igg*, co odpowiada nastawieniu 0° .

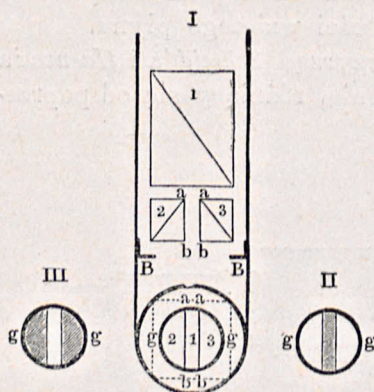


Fig. 95.

otrzymuje światło z lampy obserwacyjnej, rzuca je na płytkę matową *F*, a z niej na skalę; wreszcie mała blenda *G* ochrania skalę od postronnego światła.

Stammer zaproponował, aby dla celów cukrownictwa powyższe przyrządy zaopatrywać w częściowe ograniczone skale, mianowicie dla płynów o małej polaryzacji w skalę n. p. od 0° do 20° lub 0° do 35° , dla płynów o wysokiej polaryzacji w skalę n. p. od 80° do 100° . Skale takie umieszcza *Schmidt* i *Haensch* na swoich przyrządach; skale te mają na celu ułatwienie odczytywania, co przy częstem użyciu przyrządów

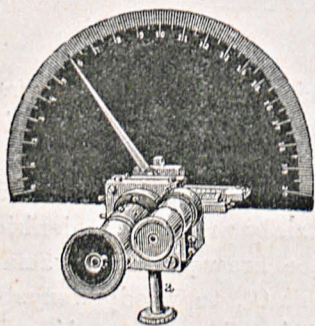


Fig. 96.

nie tak nużąco działa na oko. Fig. 96. przedstawia taką skalę: przez obrót guzika *a* sprawia się przesuwanie klina kwarcowego; poruszenie klina za pomocą urządzenia trybowego przenosi się na *strzałkę*, przesuwającą się po dzielonej tarczy; obie skale klina i tarczy są zupełnie zgodne, tylko skala tarczy bez noniusza, jako powiększona odrazu może wskazać *dziesiąte* części stopnia, przez co odczytywanie staje się łatwym dla oka i bez lunety lub lupy. Skala klinowa służy właściwie tylko do kontroli. Podziałka skali jest *Ventske*'go.

Fig. 97. wskazuje przednią część przyrządu *Schmidta* i *Haenscha* z innym urządzeniem skali *Stammera*, z podziałką *Ventzke*'go. Urządzenie składa się z prostopadłego łuku, osa-

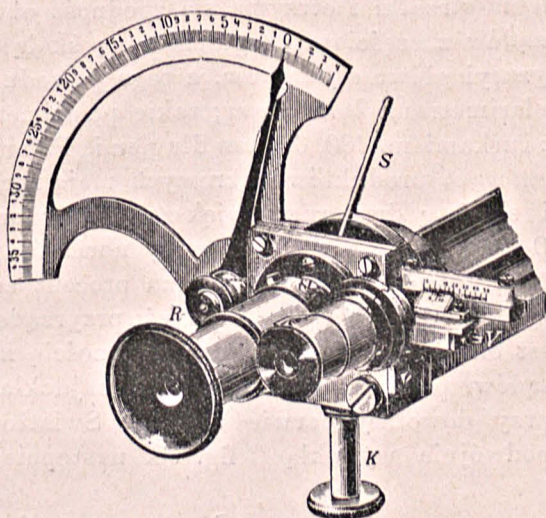


Fig. 97.

dzionego na skrzynce kompensatora; w środku łuku znajduje się mała rolka *R* zawsze naprężona za pomocą sprężyny i połączona z ruchomą częścią klina łańcuszkiem stalowym, tak, że przy przesuwaniu klina za pomocą guzika *K* zostanie i rolka wprawioną w obrót, a połączona z osią stale strzałka przesuwa się po podziałce łuku. Jeżeli średnice rolki i łuku skali są odpowiednio ustosunkowane do długości skali, wtedy na podziałce można łatwo odczytywać gołym okiem dziesiąte części stopnia.

Nastawienie przyrządu na 0° t. j. na równe oświetlenie całego pola widzenia odbywa się za pomocą klucza nasadzonego w *V*, którym pokręca się słabo w prawo lub w lewo, aż osiągnie się równość pola widzenia. Przy tem nastawieniu i skala klinów i strzałka łukowa ma wskazywać dokładnie 0° ; małą niedokładność w położeniu 0° na łuku można wyrównać za pomocą pręta *S*, połączanego z osadą łańcucha. Wtedy wskazówki obu skal w każdym miejscu powinny się

zupełnie zgadzać; jeżeli zgodność nie ma miejsca, wtedy za pomocą muterki zazębianej, znajdującej się na rolce R , przez nieznaczne jej pokręcenie w prawo lub w lewo, zmienimy średnicę rolki R , a przez to znów powiększą się lub zmniejszą wychylenia strzałki i otrzyma się zgodność obu skal.

Przyrządów z częściową, ograniczoną skalą używa się przy polaryzacji głównie buraków, z tego powodu nazywają je nawet polarimetrami *burakowemi*; takie polarimetry buduje się nawet z rurkami na 400, 600 mm długości. Polarimetry dla *wysoko procentowych* produktów cukrowych mają rurkę 400 mm, a podziałki skali są dwa razy większe, niż w przyrządach z rurką 200 mm. Biorąc zatem roztwory normalne 26,048 gr. cukru w 100^{cc}, wskaże podziałka odrazu procent cukru.

8. Przyrząd Lippich'a jest również przyrządem półcieniowym. Jest on specjalnie z wielką starannością zbudowany i z przyrządów półcieniowych ma być najdokładniejszym i czułym przy dowolnej barwie światła. Światło pada na soczewkę podwójnie wypukłą C fig. 98. następnie na nikol

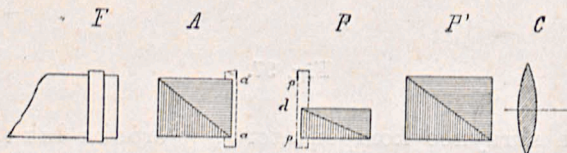


Fig. 98.

polaryzujący P' , znowu na polaryzator P , który zakrywa połowę pola widzenia polaryzatora P' ; dalej światło pada na diafragmę pp , na blendę aa , nikol analizujący A i do lunety F . Soczewka C jest tak nastawioną, że rzuca rzeczywisty obraz źródła światła na płaszczyznę aa , zaś lunetę F tak się nastawia, aby była widoczna krawędź d polaryzatora P .

Płaszczyznę polaryzacji pryzmatu P nachyla się nieznacznie względem płaszczyzny polaryzacji pryzmatu P' przez obrót pryzmatu P koło jego osi, wtedy przez obie połowy pola widzenia pp przejdą dwie wiązki promieni, których płaszczyzny polaryzacji będą względem siebie nachylone pod małym kątem. Analizator A skręca się dotąd, aż obie połowy pola widzenia okażą się jednostajnymi, wtedy odczytuje się jego położenie $=\alpha^1=0^0$, przy dalszem skręcaniu A występują zjawiska takie

same, jak w przyrządzie *Laurent'a*. Po włożeniu między *pp* i *aa* rurki z cukrem, potrzeba dla otrzymania równości pola skrócić analizator o kąt α_2 ; wtedy skręcalność cukru będzie:

$$\alpha = \alpha_2 - \alpha_1.$$

9. Przyrząd *Peters'a* fig. 99. jest również przyrządem półcieniowym i różni się od poprzednich niektórymi szczegó-

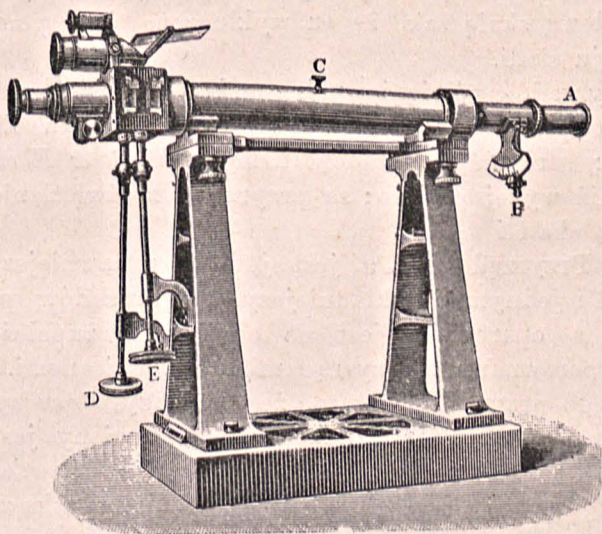


Fig. 99.

łami w budowie. Posiada on polaryzator *Lippich'a* i podwójną kompensację klinową, osadzony jest na stałych podstawach tak, że wszelkie wstrząśnienia przyrządu są usunięte. W oprawie *A* znajduje się rurka szklanna zamykana szklannymi płytkami, zawierająca rozcieńczony roztwór $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$. Skazówkę *B* stale się utrzuła za pomocą odpowiedniego klucza, służy ona do przesunięcia jednego z polaryzujących pryzmatów *Lippich'a*; skala przesunięć leży tu na dole i oświetlana jest z góry za pomocą zwierciadła, biorącego światło z lampy obserwacyjnej i odbijającego je na skalę. Nastawienie wskazówki *B* powinno być stałym, zmiana półcienia pola widzenia jest dla celów technicznych nie konieczną, a może poprowadzić do błędów, gdyż za każdym przesunięciem wskazówki *B* potrzeba i analizator odpowiednio skrócić, otrzymać równość

oświetlenia obu połów pola widzenia. Techniczne polarymetry takie muszą koniecznie posiadać stałe, oznaczone ocienienie. Rurkę zamyka się w *C* nie rynienkowatą pokrywą, lecz obracalną połówką oprawową. Śruby nastawne *D* i *E* za pomocą specjalnego przeniesienia są umieszczone tuż nad stołem tak, że można nimi manipulować bez podnoszenia ręki. Śruba *D* poruszająca prawą skalę leży nieco niżej od śruby *E*, która porusza lewą skalę tak, że tu wykluczoną jest pomyłka co do rodzaju skali.

Przyrządów półcieniowych z małemi lub większemi zmianami jest jeszcze więcej n. p. *J. J. Frič'a*, *Landolt'a*, *Lummer'a*, *Bruhns'a*; samych przyrządów firmy *Schmidt & Haensch* jest więcej, niż wyżej podano; są przyrządy z oświetleniem elektrycznym skali i t. p.

10. Przyrząd Wild'a jest jednym z dawniejszych, bo z r. 1864 i jednym z dokładniejszych przyrządów polaryzacyjnych, a oparty on jest na odrębnych zupełnie zasadach, w porównaniu z przyrządami wyżej opisanymi. Właściwością tego przyrządu jest to, że pomiędzy *obracalnym* polaryzatorem *a* fig. 101. i analizatorem *f* wstawiony jest t. zw.

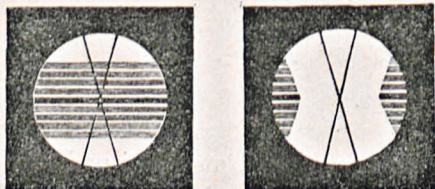


Fig. 100.

polariskop Savart'a b, jako podwójna płytka ze szpatu wapiennego, dająca t. zw. linje *izochromatyczne* lub smugi *interferencyjne* znikające po odpowiedniemu ustawieniu polaryzatora fig. 100. Płytki te równe

wyszlifowane, każda 3 mm gruba i wycięta pod kątem 45° do osi optycznej, są tak na siebie nałożone, że płaszczyzna ich zetknięcia jest prostopadłą do padającego z polaryzatora światła i że ich główne przecięcia krzyżują się pod kątem 90° . Płytkę również można skręcać około linii prostopadłej, znajdującej się na jej powierzchni, a wtedy również przy pewnym skręceniu znikają smugi izochromatyczne; przy najmniejszym skręceniu polaryzatora występują one ponownie. Nastawienie płytek prostopadle do promienia światła i takie nastawienie polaryzatora *a*, że smug interferencyjnych w polu widzenia nie widać, jest nastawieniem *wyjściowem* lub *zerowem* $\alpha=0^{\circ}$

i tylko przy takim nastawieniu płaszczyzny polaryzacji giną smugi i pole widzenia jest jasno żółtem, gdyż przyrząd ten oświetlany jest światłem sodowym. Pomiędzy a i b wstawia się rurkę zbadanym płynem; eo przedstawia lunetę, przy

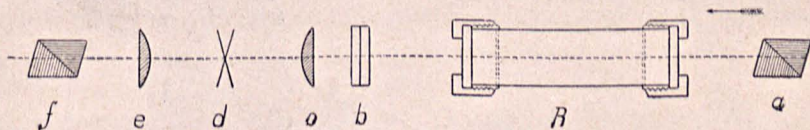


Fig. 101.

pomocy której obserwuje się pole widzenia, f jest analizatorem. W lunecie osadzony jest krzyż nitkowy d , który ma być najwyraźniej widocznym w polu widzenia, co się osiąga przez odpowiednie nastawienie lunety.

Urządzenie przyrządu *Wild'a* okazuje fig. 102.; na słupie F znajduje się belka H i poziomo i prostopadłe ruchoma; unosi ona cały przyrząd, który można ze słupa odkręcać i zdejmować lub znowu nakręcać i nasadzać. Prawa strona rysunku posiada część polaryzującą, lewa analizującą. Światło sodowe dostaje się najpierw do pustej rury D i w niej w N pada na nikol polaryzujący, połączony oprawą mosiężną stałe z tarczą kołową K , polaryzator ten wraz z tarczą K za pomocą guzika C przenośni i osadzonego na niej trybu, wchodzącego w zażębienia tarczy, może się obracać koło swej osi. Światło, przechodzące przez polaryzator, przedostaje się przez pustą rurkę, którą można napełniać badanym płynem; dalej światło, po przejściu rurki, dostaje się do stałej okularowej części przyrządu, w której w L znajduje się wymieniona już płytka podwójna ze szpatu wapiennego, wywołująca smugi interferencyjne; światło potem przechodzi przez lunetę GA , złożoną z dwóch soczewek, między którymi umieszczono jeszcze skrzyżowany w X krzyż nitkowy, na który wyraźnie się nastawia lunetę; w końcu światło przechodzi przez analizator A , znajdujący się na samym przodzie przyrządu.

M przedstawia tarczę metalową, która chroni oko od działania światła, wychodzącego z palnika i od światła postronnego; G przedstawia parę śrubek, które pozwalają skrócić nieco położenie całej części okularowej w nieruchomej pochwle L , a tem samym pozwalają na nastawienie 0° . Dla dogodniej-

szego obserwowania skali, naniesionej na tarczy *K* i noniusza, naniesionego na stałem ramieniu *J*, służy luneta *PP*,

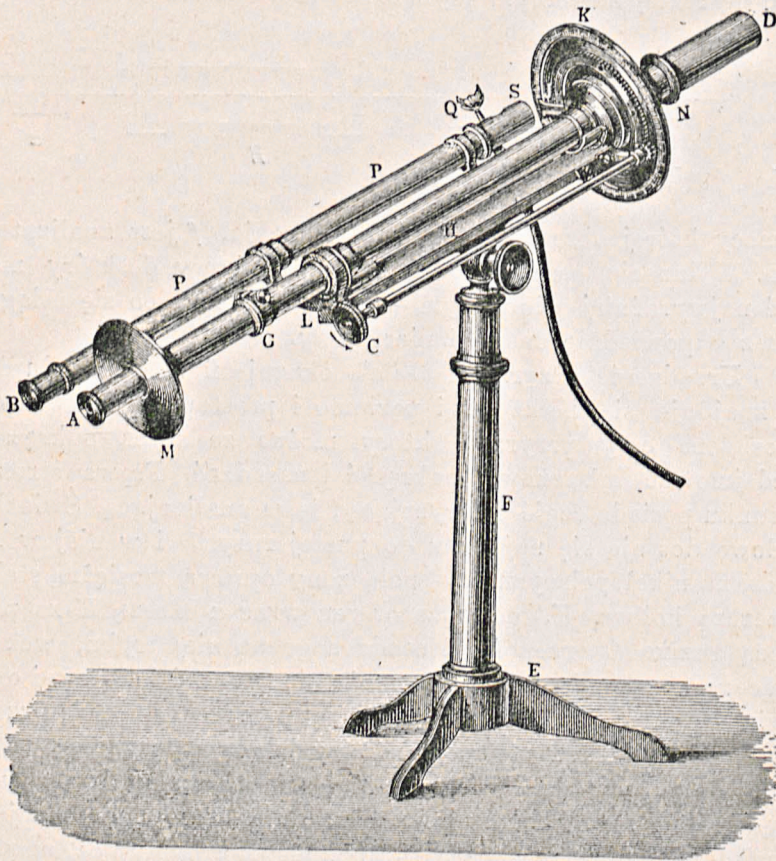


Fig. 102.

która tuż przed tarczą posiada zwierciadelko *S*, które rzuca światło z małego płomyka gazowego lub świecy *Q* na nieruchomy noniusz *J*. Przyrząd nastawiony na 0° nie daje smugi interferencyjnych; po włożeniu rurki z cukrem smugi występują, wtedy potrzeba skrócić polaryzator o kąt α° , aby smugi całkowicie znieść. Kąt α będzie skręcalnością danego roztworu cukru.

Przyrząd *Wild'a* może mieć albo skalę *kołową*, podzieloną na 360° przy badaniu jakichkolwiek ciał optycznie czynnych, albo skalę *cukrową*, przeznaczoną specjalnie do oznaczania cukru, albo wreszcie jedna część tarczy ma skalę *kołową*, druga zaś *cukrową*. Skala cukrowa zaopatrzona jest w napis „gramy“ i wychodząc od zera podzieloną jest na 400 równych części, zwanych także stopniami. Każdy 1° skali cukrowej, przy użyciu rurki 200 mm, wskazuje 1 gr. cukru w 1 litrze roztworu. Zatem roztwór 10 gr. sacharozy w 100°C w rurce dłuższej na 200 mm okazuje $\alpha_D = +100^\circ$ t. j. 100 gr. w 1 litrze i każda kreska podziałki wskazuje wprost procent cukru: 20 gr. cukru w 100°C w rurce 200 mm daje $\alpha_D = 200^\circ$, 30 gr. cukru w 100°C i rurce 200 mm okazuje $\alpha_D = 300^\circ$. Dla znalezienia więc procentu cukru, potrzeba odczytane skręcenie α przy użyciu 20 gr. podzielić przez 2, przy użyciu 30 gr. przez 3. Przy roztworach cukrowych bardzo słabych potrzeba wziąć wielokrotność 10 gr. n. p. n. 10 gr., rozpuścić w 100°C , polaryzować w rurce 200 mm i odczytany α° podzielić przez n , wtedy znajdziemy procent cukru. N. p. wzięto soku $10 \times 10 = 100$ gr. w 100°C , daje on w rurce 200 mm $\alpha_D = +125^\circ$, wtedy $= 125 : 10 = 12,5\%$.

Sok burakowy, okazujący przy 17°C $d = 1,0635$ daje się do kolbki ze znakami 100 i 110°C ; soku bierze się 100°C więc $= 10 \times 10 \times 1,0635 = 106,35$ gr. dodaje do znaku 110°C octanu ołowiu, kluczi dobrze, filtruje i polaryzuje w rurce 220 mm; nadmierna długość rurki 20 mm stanowi 0,1 długości 200 mm i odpowiada $\frac{1}{10}$ rozcieńczenia soku ze 100°C na 110°C octanem ołowiowym; przyrząd okaże $\alpha_D = +134,5^\circ$ wtedy:

$$p = 134,5 / 1,0635 \times 10 = 134,5 / 10,635 = 12,65\% \text{ cukru.}$$

Można w tym razie i inaczej postępować: odważać 20, 40, 60, 80 gr. soku, dodawać po kilka kropli octanu ołowiu, dopełniać wodą do 100°C i po przefiltrowaniu polaryzować w rurce 200 mm. Dzieląc wtedy odczytany kąt α_D przez 2, 4, 6, 8 otrzymamy wprost procent cukru w soku n. p.:

$$\begin{array}{ll} \text{przy 20 gr.} & \alpha_D = 25 \cdot 25^\circ / 2 = 12,62\% \\ \text{„ 40 „} & \alpha_D = 50 \cdot 6^\circ / 4 = 12,65\% \\ \text{„ 60 „} & \alpha_D = 75 \cdot 7^\circ / 6 = 12,62\% \\ \text{„ 80 „} & \alpha_D = 101 \cdot 0^\circ / 8 = 12,62\% \end{array}$$

Melasy, ciemnego syropu odważa się 60 gr. rozpuszcza się

w kolbce na 300^{cc}, dopełnia wodą do znaku i dobrze miesza, filtruje przez spodium i pierwszych 50^{cc} płynu odrzuca, prze-filtrowany płyn kilkakrotnie filtruje się przez spodium, aby go dobrze odbarwić. Odbarwiony roztwór daje się do kolbki ze znakiem 50 i 55^{cc}, dopełnia do 50^{cc}, dodaje 5^{cc} octanu ołowiu, kłuci i filtruje. Przefiltrowany płyn polaryzuje się w rurce 220 mm, przyczem otrzymuje się n. p. $\alpha_D = 84.25^\circ$. Ponieważ użyto 60 gr. w 300^{cc}, przeto będzie 20 gr. w 100^{cc}, zatem procent cukru będzie:

$$p = 84.25 / 2 = 42.12\%.$$

Fig. 103. i fig. 104. przedstawiają przyrząd Wild'a pierwsza

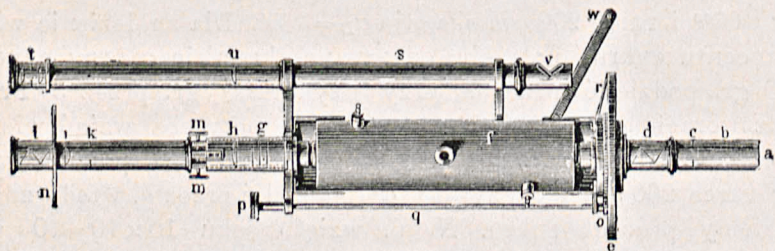


Fig. 103.

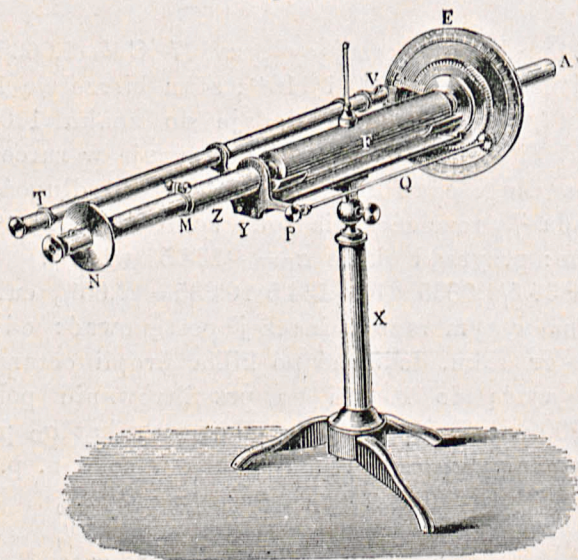


Fig. 104.

z góry, druga widok z boku; litery duże i małe oznaczają

identyczne części przyrządu. Na fig. 103. widać miejsce osadzenia głównych części optycznych d , g , l , lunetę hi i krzyż nitkowy k . W rurce f można ustawiać termometr dla obserwowania temperatury płynu w czasie polaryzacji n. p. przy cukrze przemienionym, listewka w ma mały palnik gazowy do oświetlenia skali; śrubki mm służą do nastawienia 0^0 .

§. 44. Rurki polaryzacyjne, w których umieszcza się badany roztwór cukru lub wogóle płyn optycznie czynny, bywają ze względów na cel badaniabrane rozmaitej długości: 50, 100, 200, 220, 400, 600 mm. Normalna długość rurek w większości przyrządów wynosi 200 mm = 20 cm = 2 dm; rurki dłuższe używa się dla płynów słabo skrętnych, ale jasnych, krótsze zaś dla płynów o wysokiej skręcalności i zarazem nie zupełnie jasnych. Płyn choćby słabo zabarwiony w warstwie dłuższej może wcale nie przepuścić światła, t. j. nie dać się polaryzować; w warstwie zaś krótszej często można go jeszcze polaryzować.

Fig. 84. lub fig. 105. przedstawia zwykłą rurkę R wraz z jej urządzeniem: rurka jest szklaną, niekiedy wstawioną w rurkę metalową; rurka ma mieć ściśle oznaczoną długość n. p. 200 mm, brzegi jej są prostopadłe do osi, gładko przyszlifowane, na końcach rurki nakitowane są mufy na zewnątrz

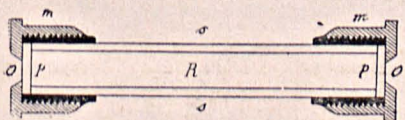


Fig 105.

gwintowane, na koniec rurki tej nakłada się okrągłą płytkę szklaną pp z równoległymi płaszczyznami, nakłada się pierścień płaski skórzany lub kauczukowy i na to wszystko przykręca drugą mufkę gwintowaną mm i z wolnym dla światła przejściem oo . Po dokładnem przyśrubowaniu zewnętrznej mufki będzie rurka z jednego końca *szczelnie**) zamkniętą. Następnie rurkę na zewnętrznej mufie stawia się prostopadłe, ostrożnie wypełnia całą rurkę płynem tak, aby górna powierzchnia płynu była wypukłą i aby w rurce nie było pęcherzyków powietrza; poczem ostrożnie, nie nakładaniem, lecz poziomym przesu-

*) Przez mocne naciśnięcie płytki zamykającej, może ona sama stać się optycznie czynną t. j. polaryzującą. Należy też stwierdzić, czy same płytki nie są czasem wyrobione ze szkła polaryzującego, co się niekiedy zdarza — wtedy odczytywania będą błędnymi.

waniem zakrywa się płyn drugą okrągłą płytką szklaną o ścianach równoległych, daje pierścień skórzany i zamyka znowu zewnętrzną mufą metalową gwintowaną i z wolnem w środku przejściem dla światła. Przy dobrem napełnieniu płynem rurka, obserwowana pod światło, nie powinna okazywać ciemnych pęcherzyków powietrza. Jeżeli je zawiera, trzeba rurkę na nowo napełniać.

Fig. 106. przedstawia urządzenie rurki polaryzacyjnej, przeznaczonej do badania płynów optycznie czynnych przy

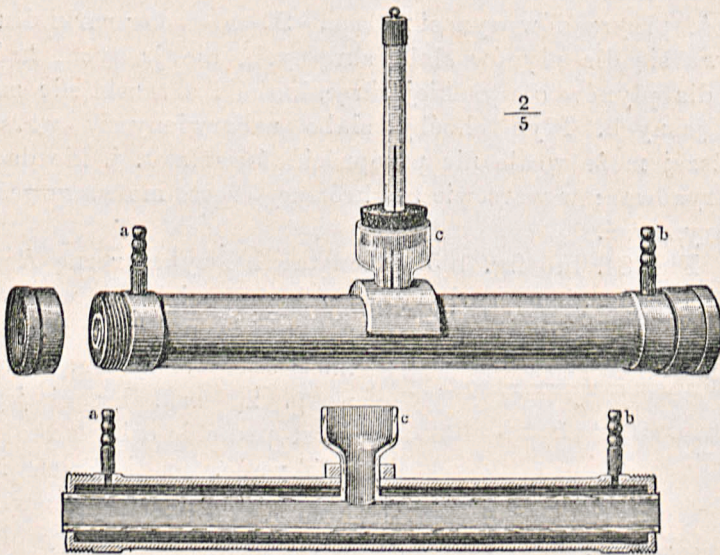


Fig. 106.

ściśle zachowanej temperaturze w czasie badania. W tym razie rurka szklana objęta jest metalowym płaszczem z rurkami *a* i *b*, przez które można rurkę kauczukową, połączoną ze zbiornikiem wody dopuszczać i wypuszczać n. p. wodę o oznaczonej temperaturze; w rozszerzeniu *c* można osadzić na korku termometr i oznaczać temperaturę badanego płynu. Takie rurki są potrzebne n. p. przy badaniu cukru przemienionego, przy oznaczaniu właściwej skręcalności ciał, którą się podaje wraz ze wskazówką temperatury.

Niekiedy dla usunięcia z pola widzenia pęcherzyka powietrza w jednym końcu rurka jest rozszerzoną fig. 107.

niekiedy znów dla szybkiego polaryzowania, dla polaryzacji nieprzerwanej używa się rurki *Pellet'a* fig. 108., pozwalającej na wyrugowanie jednego płynu drugim. Jest to rurka metalowa, z zamknięciami *AA*, wewnątrz gwintowanymi, zamknięcia są z płytek szklanych; jedna z rurek *B* łączy się z lejkiem do napełniania, druga jest odpływową, tak że jeden płyn wyciska drugi poprzedni. Wskutek tego można wyko-

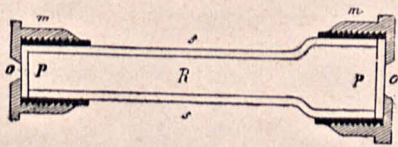


Fig. 107.

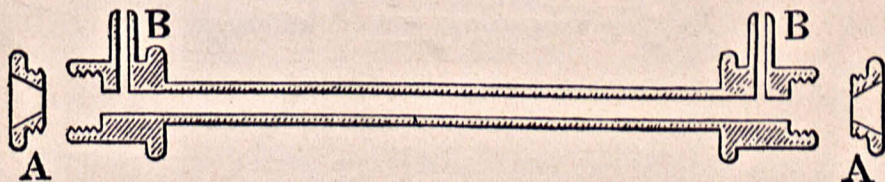


Fig. 108.

nywać pomiary szybko jeden za drugim, naturalnie dopiero wtedy, gdy się ma pewność, że poprzedni płyn został całkowicie wyrugowany i przez nowy zastąpiony.

Rurki polaryzacyjne zmieniają długość swoją ze zmianą temperatury według wzoru:

$$l_t = l_{20^\circ} + l_{20^\circ} \beta (t^\circ - 20^\circ),$$

w którym β przedstawia linearny współczynnik rozszerzalności n. p. dla szkła = 0,000008, dla mosiądzu = 0,000019. Rurka szklana, mierząca przy 20° C dokładnie 200 mm, da przy 40° C długość:

$$l_t = 200 + 200 \cdot 0,000008 (40 - 20) = 200,032 \text{ mm.}$$

Rurka zaś mosiężna, mierząca przy 20° C dokładnie 200 mm, da w 40° C wskutek rozszerzalności długość:

$$l_t = 200 + 200 \cdot 0,000019 (40 - 20) = 200,076 \text{ mm.}$$

Zmiany te tylko przy dłuższych rurkach i przy wyższych różnicach temperatur mogą wpłynąć na dokładność badań; przy polaryzacji technicznej na zmiany te nie zwraca się uwagi.

Rurka polaryzacyjna *Schmidta & Haenscha* fig. 109. ma jednak na celu kontrolę długości rurki. Rurka *A*, podobnie jak w teleskopach, przesuwana się w rurce *B*, same ściany

szczelnie są zamykane, a jeszcze pierścień skórzany w *C* dokładnie ją uszczelnia; ma ona zwykle śrubowe zamknięcia *D* i *E*. Ruch rurki *A* odbywa się przy pomocy trybu *F* i zażębjonej belki *G*, posiadającej skalę milimetrową, przesuwają

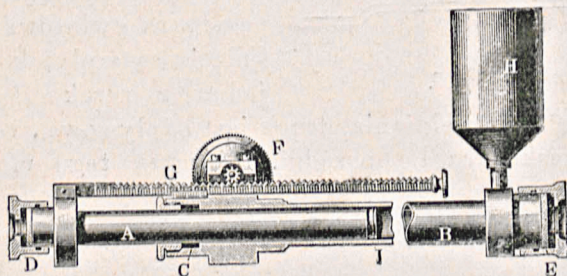


Fig. 109.

jąca się po noniuszu *G*, umieszczonym wprost na rurce *B* tak, że można odczytywać 0,1 część milimetra. Lejek *H* nasadzany i zdejmowany służy do odbierania nadmiaru płynu przy przesuwaniu rurki. Zamiast zamknięcia rurki *A* w miejscu *D* można ją na drugim końcu *J* zamknąć wkręconą płytką szklaną, równoległościenną, w tym razie całkiem wysunięta rurka będzie krótszą o kawałek *JD*, niż przy zamknięciu *D*. Przy zamknięciu *J* długość rurki będzie można zmniejszyć prawie do zera. Rozciągniętą rurkę napienia się w zwykły sposób przez *E*, zamyka i dopiero w położeniu poziomem nakłada lejek, skraca nieco rurkę i do lejka dolewa trochę tegoż samego płynu i lejek zaśrubowuje pokrywką, w której znajduje się małeńki otworek dla powietrza.

Po nastawieniu dokładnem przyrządu na 0° , wprowadzony *normalny* roztwór cukru 26,048 gr. w 100^{cc} ma dawać równo 100° ; jeżeli to nie zachodzi, wtedy trzeba rurkę skrócić lub nieco wydłużyć, by otrzymać 100° i by długość rurki wynosiła równo 200 mm. Skrócenie lub wydłużenie rurki odczytuje się na skali przy pomocy noniusza z dokładnością 0,1 mm.

§. 45. Źródła światła. Przyrządy polaryzacyjne, zależnie od ich budowy bywają oświetlane raz światłem *białym*, drugi raz *żółtem*, wtedy odczytane skręcenie oznacza się znakiem α , lub znakiem α_D . Białe światło pochodzi ze świecy, lampy

naftowej, z palnika motylkowego gazowego, z palnika Auera, może być elektrycznym, cyrkonowem i t. d. Te źródła światła naturalnie pod względem rodzaju promieni nie są zupełnie identyczne, lecz przedstawiają „średnio białe światło“ t. zw. jaune moyen *Biot'a*, zatem odchylenie α_j nie jest dokładnie w położeniu swem oznaczone, w przybliżeniu odpowiada mu długość fali około $556 \mu\mu$; gdy tymczasem długość fali światła linii sodowej D wynosi $589 \mu\mu$. Zatem przez to samo ciało czynne sprawione odchylenie dla światła białego, będzie większem od odchylenia, sprawionego światłem sodowem t. j. $\alpha_j > \alpha_D$ n. p. dla płytki kwarcowej na 1 mm grubej otrzymano: $\alpha_j = 24 \cdot 5^\circ$, a $\alpha_D = 21 \cdot 72^\circ$. Znając tę zależność możemy przeliczać jedne odchylenia na drugie:

$$\alpha_j = 24 \cdot 5 \alpha_D / 21 \cdot 72 = 1 \cdot 128 \alpha_D$$

$$\alpha_D = 21 \cdot 72 \alpha_j / 24 \cdot 5 = 0 \cdot 887 \alpha_j.$$

Szkló z tlenkiem miedziawym daje światło czerwone, którego łamliwość odpowiada w przybliżeniu długości fali $637 \mu\mu$, gdyż płytka kwarcu 1 mm gruba skręca je na $\alpha_r = 18 \cdot 41^\circ$, zatem $\alpha_j > \alpha_D > \alpha_r$. Czerwone światło nie jest nadatnem do dokładniejszych pomiarów polaryzacyjnych. Światło białe z palnika Auera okazuje długość fali $551 \mu\mu$, a po przepuszczeniu przez warstwę $1,5 \text{ cm}$ 6% roztworu $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ daje długość fali $589 \mu\mu$. Kąt odchylenia α_a przez ciało optycznie czynne dla bezpośredniego światła Auera jest znacznie większym od α_D . Dla płytki kwarcowej możnaby zależność ująć wzorami:

$$\alpha_a = 1,149 \alpha_D \quad \text{i} \quad \alpha_D = 0,870 \alpha_a$$

Ponieważ jednak stosunek α_a i α_D wskutek różnej dyspersyi rozmaitych ciał optycznie czynnych zmienia się, przeto popełniany błąd w polaryzacji mógłby nieraz wynieść więcej niż 10% , zatem czystego światła Auera nie można wprost używać w przyrządach polaryzacyjnych, lecz filtrować przez oznaczony roztwór $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$, a wtedy i przeliczanie i błędy odpadną.

Najbardziej używanem przy przyrządach polaryzacyjnych światłem jednostajnem jest światło sodowe, otrzymywane przez wprowadzenie NaCl lub NaBr do płomienia gazowego; światło takie używa się w jednych przyrządach wprost, w drugich poddaje się jeszcze oczyszczaniu t. zw. filtrowaniu przez

płytkę lub roztwór $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$, u *Lippich'a* przez $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ i $\text{Ur}(\text{SO}_4)_2$, w innych razach znów przez $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ i CuCl_2 . Ciała te zatrzymują postronne promienie fioletowe, niebieskie, zielone, a przepuszczają czysto żółte o długości fali = $589 \mu\mu$.

Fig. 110. przedstawia lampę gazową *a*, zaopatrzoną kominkiem *b*, nastawianym niżej lub wyżej; na słupku *d* znajduje się ruchomy pręt *c* z platynową łyżeczkową

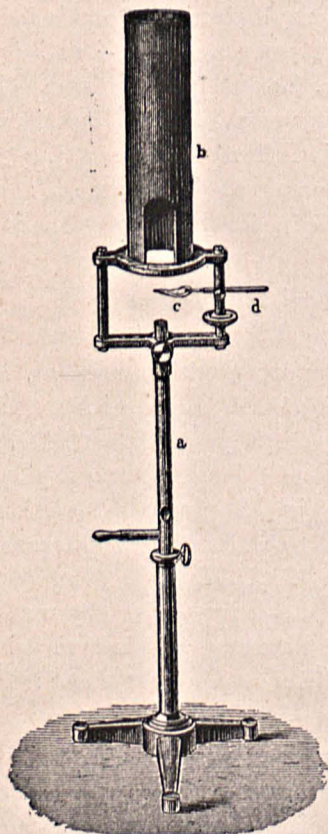


Fig. 110.

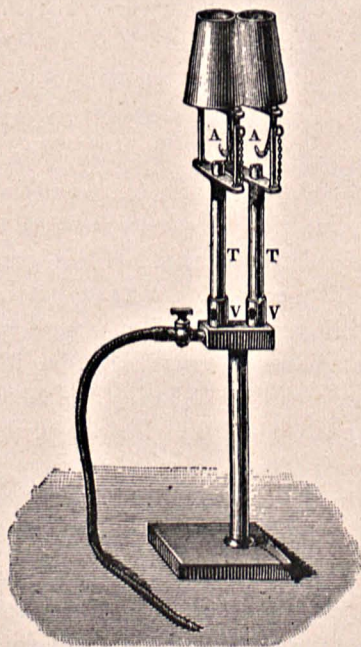


Fig. 111.

siatką, do której wnosi się nieco NaCl , barwiącego płomień gazowy na żółto. Fig. 111. przedstawia wzmocnioną lampkę gazową podwójną *Laurent'a*. Przez otwory *VV* wchodzi powietrze, *TT* przedstawia rurki palników, *AA* są małymi koszyczkami platynowymi dla umieszczenia stopionych kawałków NaCl ; po wprowadzeniu krawędzi koszyczków *AA* w płomień sól się topi, ulatnia i barwi płomień na żółto.

§. 46. Porównanie skal. W przyrządach polaryzacyjnych wyżej opisanych, mamy głównie następujące skale: 1° *Soleil'a*: 16,350 gr. 100° w 200 mm okazuje 100°, a więc 1°S=0,1635 gr. sacharozy. 2° *Ventzke'go*: 26,048 gr. sacharozy w 100° w 200 mm daje 100°, więc 1°V=0,26048 gr. sacharozy. 3° *Wild'a*: 10 gr. sacharozy w 100° w 200 mm daje 100°, zatem 1°W=0,1000 gr. sacharozy. 4° W przyrządach ze skalą kołową: *Mitscherlich'a*, *Laurent'* i *Wild'a* jako normalne roztwory wzięto 15,0001 gr. sacharozy w 100°, które w rurce 200 mm dają $\alpha=100^\circ$. 5° Przyrząd *Laurent'a* ze skalą francuską ustalono według roztworu: 16,350 gr. sacharozy w 100° i w 200 mm na $\alpha=100^\circ$. 6° Niekiedy w przyrządach ze skalą kołową: *Mitscherlich'a*, *Laurent'a* i *Wild'a* brana jest za podstawę ilość sacharozy 75,20 gr. w 100° w 200 mm, wtedy 1°=0,7520 gr. cukru.

Na zasadzie tych danych otrzymamy:

1° *Soleil'a*, *Ventzke*, *Scheibler'a*=0,26048 gr. cukru,

1° *Stammer'a*, *Schmidt'a* & *Haensch'a*=0,26048 gr. cukru,

1° *Soleil'a*, *Dubosq'a*, *Laurent'a*=0,1635 gr. cukru,

1° koł. *Mitscherlich'a*, *Laurent'a*, *Wild'a*=0,1500 gr. cukru,

1° cukrowy *Wild'a*=0,1000 gr. cukru,

niekiedy 1° *Mitscherlich'a*, *Laurent'a*, *Wild'a*=0,7520 gr. cukru.

Jak z powyższego zestawienia wynika często przyrząd tej samej nazwy posiada w skali różną wartość, daje różne wskazówki, na co przy pomiarach trzeba zwracać uwagę t. j. znać skalę przyrządu, z którym mamy do czynienia.

Znając wartość 1° pewnej skali, możemy ją prostym obliczeniem przemieniać na stopnie drugiej skali. Dla ułatwienia przeliczeń podajemy stosunek:

1° *Ventzke*, *Soleil*, *Schmidt* & *Hensch*, *Stammer* == 0,6177° *Laurent'a*.

1° *Ventzke* i t. d. =0,3468° *Wild'a* koł.

1° *Laurent'a*, *Soleil'a*=0,2167° *Wild'a* koł.

1° *Laurent'a*=1,5931 *Ventzke*.

1° *Wild'a* kołowy=4,6147° *Laurent'a*.

1° *Wild'a* koł.=4,6147° *Soleil'a*,

1° *Wild'a* kołowy=2,8900° *Ventzke*.

1° *Wild'a* kołowy=7,5281° *Wild'a* cukr.

1° *Wild'a* cukrowy=0,1328° *Wild'a* koł.

Najczęściej wypada zamieniać skalę *Ventzke'*go na skalę kołową *Wild'a* i odwrotnie. Ponieważ stwierdzono, że 100° koł. odpowiada 75 gr. sacharozy w 100^{cc} i w 200 mm, więc będzie:

$$100^{\circ} \text{ koł.} = 75 \times 100 / 24,048 = 287,93^{\circ} V$$

$$\text{i } 100^{\circ} V = 26,048 \times 100 / 75 = 34,68^{\circ} \text{ koł.}$$

Oznaczanie czystych cukrów polaryzacją.

§. 47. Znajomość właściwej skręcalności danego ciała z §. 6. str. 14. pozwala na oznaczenie jego procentowej zawartości w danym roztworze lub stałym ciele. Do takiego oznaczania najlepiej jest posługiwać się przyrządami ze skalą kołową i z oświetleniem sodowym.

Z przytoczonego poprzednio zasadniczego wzoru:

$$[\alpha]_D = 100 \alpha_D / l.p.d$$

w którym $p.d=c$ wyraża stężenie roztworu, otrzymujemy:

$$[\alpha]_D = 100.\alpha_D / l.c$$

a z niego znajdziemy wzór:

$$c = \alpha_D.100 / [\alpha]_D.l$$

pozwalający na oznaczenie ilości danego cukru, którego właściwą skręcalność znamy i gdy wyznaczymy wartości α_D i l .

Potrzeba nie zapominać, że właściwa skręcalność ciał cukrowych t. j. $[\alpha]_D$ zmienia się niekiedy dość znacznie ze stężeniem, że zatem w powyższy wzór trzeba wstawiać odpowiednią wartość $[\alpha]_D$.

1. Oznaczanie glukozy, dekstrozy, cukru gronowego wzoru $C_6H_{12}O_6 + H_2O$ przy pomocy właściwej skręcalności i polaryzacji można wykonać na następujących podstawach. Właściwa skręcalność roztworów glukozy w zależności od ich procentowej zawartości p wyraża się wzorem *Tollens'a*:

$$[\alpha]_D^{20} = 52,50 + 0,0188 p + 0,000517 p^2$$

i zmienia się od 52,61 do 55,49° przy zmianie p od 5 - 60%. Dla roztworów do 15% można przyjąć bez większego błędu $[\alpha]_D^{20} = 52,80^{\circ}$, w tym razie będziemy mieć:

$$p = \alpha_D.100 / 52,80 \times l = 1,894 \alpha_D / l.d$$

A biorąc $l = 200 \text{ mm} = 2 \text{ dm}$, będzie:

$$p = 0,947 \alpha_D / d$$

Nie chcąc otrzymywać procentowej zawartości, lecz stężenie c t. j. gramy cukru w 100 gr. roztworu otrzymamy:

$$c = 0,947 \alpha_D$$

Błąd, wynikający z pominięcia zmian właściwej skręcalności glukozy w zależności od jej stężenia, nie przenosi $0,03\%$.

Dla roztworów bardziej stężonych 15—50%, obliczono z doświadczeń *Tollens'a*, przy $l = 2 \text{ dm}$, wzór:

$$p' = 0,948 \alpha_D - 0,0032 \alpha_D^2$$

Ponieważ skręcalność glukozy zgadza się dobrze ze skręcalnością kwarcu, przeto można oznaczać glukozę i przyrządem *Ventzke'go* w rurce 200 mm przy oświetleniu sodowym, okazało się bowiem, że przy glukozie $1^\circ V = 0,3468 \pm 0,0008$ stopni kołowych; wtedy poprzednie wzory przechodzą w nowe:

$$p = 0,3265 \alpha_D / d$$

$$c = 0,3565 \alpha_D$$

$$p' = 0,3269 \alpha_D - 0,000381 \alpha_D^2$$

w których α_D przedstawia odczytany kąt skali *Ventzke'go*. Ponieważ $100^\circ V = 34,68^\circ$ kołowych p. str. 166. t. j. gdy roztwór glukozy okaże $34,68^\circ$ kołowych musi również okazać $100^\circ V$, przeto znajdziemy z wzorów:

$$p' = 0,948 \times 34,68 - 0,0032 \times 34,68^2 = 28,03\%$$

$$p' = 0,3269 \times 100 - 0,000381 \times 100^2 = 28,88\%$$

Zatem zupełnej zgodności nie ma i lepiej jest oznaczać glukozę przy pomocy przyrządu ze skalą kołową.

Ponieważ $C_6H_{12}O_6 : C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O = 180 : 198$ przeto przy przeliczaniu glukozy bezwodnej na wodną, trzeba otrzymany rezultat pomnożyć przez $198/180 = 1,1$.

Z podanego wyżej wzoru:

$$c = 0,3265 \alpha_D$$

wyprowadzamy:

$$\alpha_D = c / 0,3265.$$

Zatem 32.65 gr. glukozy w 100° ma dawać $\alpha_D = 100^\circ V$. W skali *Ventzke'go* przyjęto dla sacharozy 26,048 gr. jako ciężar normalny, przeto dla glukozy musi on być $= 26,048 \times 66,52/52,90 = 32,75$. Rzeczywiście porównując właściwe skręcalności glukozy i sacharozy dla rozmaitych ich stężeń, otrzymujemy na normalny ciężar glukozy wartości $= 32,50 - 32,91$ gr.

Przy badaniu glukozy pamiętać trzeba, że okazuje ona zjawisko birotacyi, zatem badać trzeba jej roztwory, przygotowane przed 24 godzinami.

2. Oznaczanie galaktozy. Prawoskrętna galaktoza, lub laktoza $C_{12}H_{24}O_{12} = 2C_6H_{12}O_6$ według *Meissl'a* przy $t^0 = 10 - 30^0$ i przy $p = 5 - 35\%$ okazuje:

$$[\alpha]_D^{20} = 80,88 + 0,0785 p - 0,209 t^0,$$

a według *Rindell'a* przy $t_0 = 4 - 40^0$ i przy $p = 12 - 20\%$:

$$[\alpha]_D^{20} = 83,04 + 0,199 p - (0,267 - 0,0025 p) t.$$

Przyjmując wielkość $80,88^0$ przy 20^0 i 15% otrzymamy dla $l = 200 \text{ mm}$:

$$c = \alpha_D 100 / [\alpha]_D, l = 1,236 \alpha_D / l = 0,618 \alpha_D$$

Roztwory galaktozy okazują birotację, która znika już po 6 godzinach.

3. Oznaczanie dekstryny. Dekstryna odpowiada wzorowi $(C_6H_{10}O_5)^x$ i jest różnego pochodzenia, a wskutek tego posiada różne własności tak, że oznaczanie polaryzacyjne dekstryny nie może być pewnem.

Dekstryna otrzymywana z krochmalu ogrzewaniem z gliceryną, z wodą lub z kwasami, okazuje przy $c = 2,215$, $t^0 = 17,5^0$, $[\alpha]_D = 189,98^0$, a dla $c = 3,995$ i $t = 17,5^0$ wynosi $[\alpha]_D = 190,24^0$; inni chemicy znajdują nawet $[\alpha]_D = 202^0$; albo odróżniają kilka odmian o skręcalności 150 do 210^0 ; maltodekstryna, powstająca działaniem diastazu na krochmal, okazuje $[\alpha]_D = 169,4$ do $173,4^0$; sztuczna dekstryna, otrzymana z glukozy działaniem SO_4H_2 , strącona alkoholem, daje $[\alpha]_D = 131 - 134^0$. *Tollens* dla dekstryn, wytworzonych z krochmalu działaniem kwasów, przyjmuje $[\alpha]_D = 194,8^0$ i liczba ta nie zmienia się ze zmianą temperatury. Biorąc liczbę *Tollens'a*, otrzymamy dla $l = 200 \text{ mm}$:

$$c = \alpha_D 100 / [\alpha]_D, l = 0,513 \alpha_D / l = 0,256 \alpha_D.$$

Ponieważ czystość dekstryny najczęściej jest niepewną, przeto i właściwa jej skręcalność również będzie niepewną i opieranie na niej sposobu analizy nie może dać pewnych rezultatów.

4. Oznaczanie lewulozy czyli d-fruktozy wskutek bardzo zmiennej jej właściwej skręcalności nie zawsze będzie pewnem i należy je przeprowadzać z wszelką ostrożnością. Według *A. Wohl'a* przy $p = 10,17\%$ i $t = 20^0$ lewuloza okazuje:

$$[\alpha]_D = -91,8^0.$$

Zatem możemy, przy $l=200\text{ mm}$, obliczyć:

$$c = -\alpha_D \cdot 100 / -91,8 \cdot l = +1,089 \alpha_D / 2 = 0,544 \alpha_D.$$

5. Oznaczanie cukru przemienionego. Cukier przemieniony składa się z równych części dekstrozy i lewulozy, lecz właściwa skręcalność obu tych składników, jak to wyżej przytoczono, jest różną, zatem właściwa skręcalność cukru przemienionego jest różnicą skręcalności właściwych obu jego składników. Skręcalność właściwa cukru przemienionego jest bardzo zmienną, zależy ona od stężenia, od temperatury, od obecności kwasów w roztworze, daje cukier przemieniony produkty rewersyjne i t. d.

Dla cukru przemienionego właściwą skręcalność w zależności od stężenia przy $p=9-68\%$ respec. $q=32-91\%$ wyraża *Gubbe* wzorami:

$$\begin{aligned} [\alpha]_D^{20} &= -19,447 \quad 0,06068 p + 0,000221 p^2 \\ [\alpha]_D^{20} &= -23,305 \quad 0,01649 q + 0,000221 q^2, \end{aligned}$$

A zaś zależność skręcalności od temperatury wzorami:

$$\begin{aligned} \text{dla } t=0-30^\circ, \quad [\alpha]_D^t &= [\alpha]_D^{20} + 0,3041(t-20) + 0,00165(t-20)^2 \\ \text{dla } t=20-100^\circ, \quad [\alpha]_D^t &= [\alpha]_D^{20} + 0,3246(t-20) + 0,00021(t-20)^2. \end{aligned}$$

Z podniesieniem temperatury czynność optyczna cukru przemienionego zmniejsza się, a między $87-88^\circ$ całkiem ginie.

Znając właściwą skręcalność dekstrozy, lewulozy i cukru przemienionego, mianowicie:

$$\text{dekstrozy } [\alpha]_D^{20} = +52,50 + 0,0188 p + 0,000517 p^2 \quad (\text{Tollens})$$

$$\text{lewulozy } [\alpha]_D^{20} = -88,13 - 0,2583 p \quad (\text{Hönig \& Jesser})$$

$$\text{c. przemien. } [\alpha]_D^{20} = -19,447 - 0,06068 p + 0,000221 p^2 \quad (\text{Gubbe}),$$

możemy przy różnych wartościach p obliczać średnią arytmetyczną właściwą skręcalność i porównywać ją wprost z cukrem przemienionym. Tym sposobem n. p. otrzymano:

$p\%$	dekstroza	lewuloza	śr. aryt.	c. przem.
20	53,08 ⁰	-93,30 ⁰	-20,11 ⁰	-20,57 ⁰
25	53,29	-94,59	-20,65	-20,83
30	53,53	-95,88	-21,18	-21,07
35	53,79	-97,17	-21,69	-21,30

$$\begin{aligned} \text{Przykłady: } -93,30 + 53,08 &= -40,22, \text{ a } -40,22 / 2 = -20,11^0 \\ &-97,17 + 53,79 = -43,38, \text{ a } -43,38 / 2 = -21,69^0 \end{aligned}$$

Z liczb tych okazuje się dość dobra zgodność faktu, że cukier przemieniony jest mieszaniną równych części dekstrozy i lewulozy.

Biorąc we wzorze *Gubbe'*go n. p. $p=20\%$ otrzymamy:

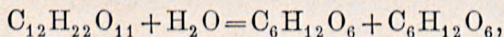
$$[\alpha]_D^{20} = -18,14^{\circ},$$

a wtedy mielibyśmy przy $l=200\text{ mm}$:

$$c = -\alpha_D \cdot 100 / -[\alpha]_D \cdot l = 5,513 \alpha_D / l = 2,756 \alpha_D.$$

Podobne jednak oznaczenia cukru przemienionego nie są pewne.

Sacharoza przy działaniu kwasów ulega rozkładowi według wzoru:



dając z 342 gramów $= 2 \times 180 = 360$ gr. cukru przemienionego. 26,048 gr. sacharozy w 100^{cc} w rurce 200 mm daje $\alpha = 100^{\circ} V$, a ta ilość po inwersji przy 0^o okazuje $\alpha = -44^{\circ} V$, przyczem skręcenie to zmniejsza się prawie o 0,5^o V z podniesieniem temperatury o każdy 1^o C. Całkowita zmiana w polaryzacji sacharozy przed i po inwersji wynosi $= 144^{\circ} V$. Przy $t=17,5^{\circ}$, przy $p=26,048$ po inwersji będzie $\alpha = 144 - 0,5 \cdot t^{\circ}$; oznaczając przez α' skręcalność sacharozy, znajdziemy:

$$144 - 0,5 t^{\circ} / 100 = \alpha / \alpha'$$

$$\text{skąd } \alpha' = 100 \alpha / 144 - 0,5 t^{\circ}.$$

Na podstawie dokładniejszych badań wzór ten przechodzi w nowy:

$$\alpha' = 100 \alpha / 141,8 + 0,066 p - 0,5 t^{\circ}.$$

6. Oznaczanie sacharozy. Dla sacharozy przy c do 30% mamy na właściwą skręcalność według §. 27. str. 73.;

$$[\alpha]_D = 66,5^{\circ}$$

przeto, przy $l=200\text{ mm}$, będzie:

$$c = \alpha_D \cdot 100 / 66,5 \cdot l = 1,504 \alpha_D / 2 = 0,752 \alpha_D.$$

Jeżeli zatem wzięto P gr. ciała cukrowego, rozpuszczono w 100^{cc} i przy 200 mm na przyrządzie kołowym otrzymano α_D , wtedy procentową zawartość sacharozy znajdziemy z proporcji:

$$P / 0,752 = 100 / x$$

$$\text{skąd } x = 75,2 \alpha_D / P.$$

Właściwa skręcalność sacharozy, zależnie od jej stężenia, zmienia się w granicach:

$$[\alpha]_D = 66,443 - 66,007,$$

co przy dokładnych oznaczeniach należy uwzględnić. Jeżeli n. p. dla sacharozy w 200 mm otrzymano $\alpha_D = 85,1^\circ$, to obliczone według podanego wzoru stężenie będzie:

$$c = 0,752 \times 85,1 = 63,99 \text{ gr. w } 100^{\text{cc}}.$$

Że zaś takiemu stężeniu odpowiada skręcalność według str. 73. $[\alpha]_D = 66,028$ przeto rzeczywiste, poprawione stężenie wyniesie:

$$c = 100 \times 85,1 / 66,028 \times 2 = 64,44 \text{ gr.}$$

Zatem dość znaczna różnica, której pomijać nie wolno.

7. Oznaczanie maltozy. Maltoza $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O$ jest ciałem prawoskrętnem. *Meissl* właściwą skręcalność maltozy w zależności od p i t° wyraził wzorem:

$$[\alpha]_D^p = 140,37 - 0,0184p - 0,095t$$

w którym $p = 5 - 35\%$ i $t = 15 - 35^\circ C$.

Parcus i *Tollens* dla 10 gr. w 100^{cc} przy 20^o znajdują:

$$[\alpha]_D^{20} = 136,85 - 136,96^\circ.$$

Podług wzoru *Meissl*'a roztwór taki daje $[\alpha]_D^{20} = 138,3^\circ$, zatem do celów praktycznych można brać średnią $= 137,5^\circ$ z wzoru:

$$[\alpha]_D^{20} = 100 \cdot \alpha_D / l \cdot c = 137,5^\circ.$$

Ztąd też będziemy mieć:

$$c = 100 \cdot \alpha_D / 137,5 \times l = 0,727 \alpha_D / l = 0,364 \alpha_D.$$

Maltoza okazuje zjawisko rotacji połówkowej *v. semirotacji*; zatem polaryzować trzeba roztwory starsze, albo poprzednio ogrzawane.

8. Oznaczanie izomaltozy na podstawie właściwej skręcalności nie może być zupełnie pewnem, gdyż skręcalność ta izomaltozy *Lintner*'a, powstającej działaniem diastazu na krochmal, nie jest ustaloną i niepewną wskutek niepewności, czy ciało to jest czystem. Dla roztworu 10% *Lintner* i *Düll* podają $[\alpha]_D = 140^\circ$, *Syniewski* $[\alpha]_D^{20} = 141,4^\circ$.

Dla izomaltozy, otrzymanej działaniem HCl na cukier gronowy, otrzymali *Schmidt* i *Cobenzl* (Ber. 17. 1007) w $t = 20^\circ$ rezultaty następujące:

przy $c=10,60\%$	$[\alpha]_D=82,76^\circ$
„ $c=27,29\%$	$[\alpha]_D=80,10^\circ$
„ $c=54,58\%$	$[\alpha]_D=77,32^\circ$

Zatem właściwa skręcalność tej izomaltozy zależy w wysokim stopniu od stężenia jej roztworów.

9. Oznaczanie rafinozy. Rafinoza $C_{18}H_{32}O_{16} \cdot 5H_2O$ według rozmaitych spostrzeżeń okazuje dość stałą i mało zmienną ze stężeniem właściwą skręcalność $[\alpha]_D^{20}=104,5^\circ$. *Lippmann* przy $p=2,76\%$ i $t^0=18^\circ$ dla rafinozy z buraków znajduje:

$$[\alpha]_D=104,96^\circ.$$

Zatem na podstawie tej wartości będziemy mieć:

$$c=100 \cdot \alpha_D / 104,96 \cdot l = 0,953 \alpha_D / l = 0,476 \alpha_D.$$

Rafinoza daje dwie fazy inwersji: ogrzewana krótko ze słabym kwasem zmniejsza właściwą skręcalność o połowę; ogrzewana dłużej i z mocniejszymi kwasami zmniejsza właściwą skręcalność na 0,2 pierwotnej wartości. Przy $c=10\%$, przy użyciu $6^{cc} SO_4H_2=1,0591$ otrzymano przy ogrzewaniu przez:

30 min. do 100°	$[\alpha]_D^{20}=49,8^\circ$
60 min. do 80°	$[\alpha]_D^{20}=49,1^\circ$
stanie 14 dni na zimno	$[\alpha]_D^{20}=53,6^\circ$

Zato roztwór 10 gr. rafinozy + $5^{cc} SO_4H_2=1,156$, dopełniony wodą do 100^{cc} , ogrzewany 5 godzin do 100° daje (Ber. 18. 1782):

$$[\alpha]_D=20,07^\circ.$$

Zatem po zupełnej inwersji dla rafinozy możemy otrzymać:

$$c=100 \cdot \alpha_D / 20,07 \cdot l = 4,982 \alpha_D / l = 2,491 \alpha_D.$$

10. Oznaczanie laktozy. Dla roztworów laktozy $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$ przy $p=0-36\%$ w 20° otrzymano, po uwzględnieniu birotacyi:

$$[\alpha]_D^{20}=52,53^\circ.$$

Wartość ta z podniesieniem temperatury o $1^\circ C$ zmniejsza się równo o $0,075^\circ$. Biorąc liczbę $=52,53^\circ$ będziemy mieć przy $l=200 \text{ mm}$:

$$c=100 \cdot \alpha_D / 52,53 \cdot l = 1,903 \alpha_D / l = 0,951 \alpha_D.$$

Gdyby chciano laktozę polaryzować przyrządem *Ventzke'go*, wtedy trzeba by brać:

$$x/26,048 = 66,50/52,72^*) = 32,85$$

gramów laktozy jako ciężar normalny; wtedy w 100^{cc} w rurce 200 mm i przy 17,5° C da on $\alpha = 100^{\circ}$; wtedy też $1^{\circ}V = 0,3285$ gr. laktozy i

$$c = 0,3285 \alpha_D.$$

Ponieważ dalej stwierdzono, że $1^{\circ}V$ dla cukru mlekowego = 0,3468^o kołowych, wtedy, ponieważ $c = 0,951 \alpha_D$ będzie:

$$c = 0,951 \times 0,3468 \alpha_D = 0,3298 \alpha_D.$$

Chemiczne oznaczanie ciał cukrowych.

§. 48. Zachowanie się ciał cukrowych względem niektórych płynów jest różnem, zależnie od natury ciała cukrowego. Jedne ciała n. p. dekstroza, lewuloza, maltoza, ogrzewane z płynem *Fehling'a*, rozkładają ten płyn, wydzielają *czerwony* Cu_2O , którego ilość jest zależną od ilości obecnego w roztworze ciała cukrowego tak, że z ilości wydzielonego Cu_2O można sądzić o *ilości cukru* w danym roztworze lub próbce. Zwykle Cu_2O przeprowadza się w Cu , wtedy ilość Cu daje możliwość oceniania ilości cukru. To znaczy, że ważąc ilość Cu , pochodzącą z otrzymanej ilości Cu_2O lub z odpowiedniej ilości CuSO_4 w płynie *Fehling'a*, możemy tym płynem oznaczać ilość cukru, który właśnie z płynu *Fehling'a* wydziela Cu_2O , jeżeli nb. będziemy wiedzieć, ile wydziela Cu_2O pewna ilość danego cukru. Ten ostatni stosunek cukru do Cu_2O dla ważniejszych cukrów powyznaczano doświadczalnie i poobliczano tablice, któremi się posługujemy przy oznaczeniach ciał cukrowych.

Jeżeli pewien cukier przy ogrzewaniu z płynem *Fehling'a* wydziela Cu_2O , wtedy mówimy, że cukier ten *redukuje* płyn *Fehling'a*, gdyż istotnie z $2\text{CuSO}_4 = 2[\text{SO}_3 \cdot \text{CuO}]$ wydziela się niższy związek Cu_2O , zawierający mniej tlenu, zatem zredukowany; dany więc cukier odbiera tlen CuO , sam się utlenia, spala t. j. całkowicie rozkłada. Redukcja płynu a więc i rozkładanie cukru danego zachodzić będzie tak długo, dopóki oba ciała t. j. cukier i płyn *Fehling'a* będą istnieć obok siebie. Jeżeli zabraknie jednego z tych ciał, wtedy reakcja się

*) Właściwa skręcalność laktozy w 17,5 C^o.

przerwie: Cu_2O przestanie się wydzielać przy dalszem ogrzewaniu, gdy był w roztworze nadmiar płynu *Fehling'a*, lub też cukier dany przestanie się rozkładać, gdy w roztworze badanym, po rozłożeniu płynu *Fehling'a*, pozostawał nadmiar cukru.

Ponieważ stosunek danego cukru do wydzielonego Cu_2O jest stały, oznaczony, przeto z tego wynika, że do oznaczania cukru możemy użyć dwóch sposobów: 1° albo oznaczamy, ile pewna, ściśle określona na wagę lub objętość ilość danego cukru strąca Cu_2O z nadmiernej ilości płynu *Fehling'a*, 2° albo oznaczamy, ile *cc* roztworu cukrowego, z wiadomą zawartością jego w pewnej objętości, przypada na pewną ściśle oznaczoną ilość *cc* płynu *Fehling'a*, odpowiednio i ściśle przygotowanego z wiadomą ilością CuSO_4 w wziętych *cc* tego płynu. Ze znalezionych i ze znanych stosunków dochodzi się następnie przy pomocy obliczenia do oznaczenia szukanej ilości cukru. Przy drugim sposobie niekiedy nie potrzebujemy znać ilości cukru w pewnej objętości, lecz wystarcza tylko oznaczenie samej objętości badanego roztworu n. p. przy analizach piwa, soków, moczu i t. d.

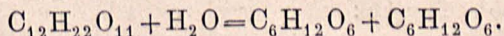
Przy sposobie pierwszym potrzeba oznaczać wazieniem ilość otrzymanej Cu z Cu_2O , jest to zatem *wagowy* sposób oznaczania ciał cukrowych płynem *Fehling'a*; przy drugim sposobie oznaczamy tylko miarowo stosunek objętości danego roztworu cukru do wiadomej objętości odpowiednio przygotowanego płynu *Fehling'a*, przyczem koniec reakcyi poznajemy przy pomocy indykatora $\text{Fe}_2\text{Cy}_{12}\text{K}_8$ — ten drugi sposób jest *miarowym* lub *objętościowym* sposobem oznaczania cukrów płynem *Fehling'a*.

Do badań czystych ciał cukrowych można używać oba te sposoby z równym prawem; przy pewnych jednak oznaczeniach oddaje się pierwszeństwo jednemu lub drugiemu sposobowi głównie ze względów praktycznych.

Niektóre węglowodany n. p. sacharoza, rafinoza, dekstryna, krochmal, celuloza nie działają na płyn *Fehling'a* t. j. *nie redukują* go w zwykłych warunkach. Aby można było ilość tych ciał oznaczać płynem *Fehling'a*, potrzeba je najpierw zamienić na ciała, które ten płyn redukują; potrzeba zatem *zamienić* jedne ciała na drugie, wykonać *przemianę* t. zw. *inwersyę*,

a dopiero zinwertowane ciało oznaczać płynem *Fehling'a* wagowo lub objętościowo.

§. 49. Inwersja cukrów. Jak już podano na str. 78. sacharoza przy ogrzewaniu z kwasami ulega hydrolizie i rozpada się na dwa prostsze cukry: dekstrozę i lewulozę, których suma nosi nazwę cukru *przemienionego* lub cukru *zinwertowanego*. Inwersja ta zachodzi w myśl równania:



Ponieważ cukier przemieniony składa się z dekstrozy i lewulozy, a te oba redukują płyn *Fehling'a*, przeto płynem tym można oznaczać ilość powstałego cukru przemienionego, a resp. i sacharozy, która całkowicie przechodzi w cukier przemieniony.

Równanie powyższe okazuje, że sacharoza przy hydrolizie przyłącza cząsteczkę H_2O i daje 2 cząsteczki $C_6H_{12}O_6$ t. j. 342 cz. wag. sacharozy daje $= 2 \times 180 = 360$ cz. wag. cukru przemienionego. Przy oznaczeniach płynem *Fehling'a* cukru przemienionego i przy przeliczaniu go na sacharozę, potrzeba ten stosunek uwzględnić t. j. otrzymaną ilość cukru przemienionego trzeba pomnożyć przez:

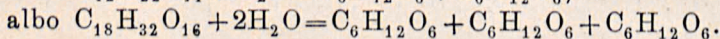
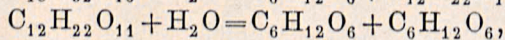
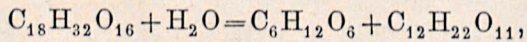
$$342/360 = 9/10 = 0,9.$$

Jak to okazuje równanie przytoczone, składa się cukier przemieniony z równych ilości wagowych dekstrozy i lewulozy; a ponieważ właściwa skręcalność światła zpolaryzowanego dla lewulozy na lewo jest znacznie większą od skręcalności dekstrozy na prawo, przeto cukier przemieniony skręca *na lewo*, podczas gdy sacharoza jest ciałem prawoskrętnem. Ta zmiana kierunku płaszczyzny światła zpolaryzowanego dała nazwę *inwersji* i nazwę cukru zinwertowanego i t. d. Nazwy te pierwotnie odnosiły się tylko do przemian sacharozy; później jednak zostały przeniesione i na inne ciała cukrowe, pomimo, że tu po hydrolizie kierunek płaszczyzny światła zpolaryzowanego nie ulega zmianie. Dziś mówimy o inwersji rafinozy, dekstryny, krochmalu, chociaż właściwie należałoby mówić tylko o hydrolizie.

Ponieważ oznaczona ilość sacharozy daje oznaczoną ilość cukru przemienionego, a ten znów okazuje oznaczony kąt skręcenia płaszczyzny światła zpolaryzowanego, przeto i ze

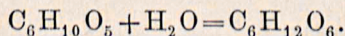
zmiany kąta skręcenia płaszczyzny polaryzacji można będzie oznaczać ilość cukru przemienionego resp. sacharozy, lub też do podobnych oznaczeń kombinować sposób optyczny ze sposobem jednym lub drugim oznaczania cukru płynem *Fehling'a*, co w wielu razach umożliwiałoby i znacznie upraszcza sposoby badania.

Rafinoza $C_{18}H_{32}O_{16}$ według str 92. inwertuje się kwasami w dwóch fazach: najpierw rozpada się na d-fruktozę i melibiozę, a dopiero dalej melibioza rozpada się na d-glukozę i d-galaktozę. Przemiany te można wyrazić równaniami:



Po całkowitej zatem hydrolizie rafinozy produkt hydrolizy zawiera aż trzy różne ciała: lewulozę, dekstrozę i galaktozę, z których dwa ostatnie skręcają płaszczyznę polaryzacji na prawo, gdy zaś lewuloza jest ciałem lewoskrętnem.

Podobnie też przez ogrzewanie dość długie i zwykle pod ciśnieniem hydrolizuje się dekstryna $C_6H_{10}O_5$, nieco już trudniej ulega hydrolizie krochmal $C_6H_{10}O_5$, a jeszcze trudniej i zwykle niedokładnie, niecałkowicie celuloza $C_6H_{10}O_5$. We wszystkich trzech razach hydrolizę można wyrazić równaniem:



Otrzymany po hydrolizie cukier jest cukrem pojedynczym, mianowicie dekstrozą, redukującą płyn *Fehling'a*, gdy zaś pierwotne ciała na ten płyn wcale nie działają.

Hydroliza dekstryny odbywa się stosunkowo dość łatwo i zachodzi całkowicie, tak, że płynem *Fehling'a* można dekstrynę ilościowo oznaczać; dla krochmalu ten sposób oznaczania również się używa, chociaż krochmal i trudno i niecałkowicie ulega hydrolizie. Na podstawie hydrolizy otrzymuje się fabrycznie na wielką skalę z krochmalu t. zw. *glukozę*, składającą się przeważnie z dekstrozy. W każdym razie przy tej fabrykacji usiłują krochmal całkowicie przeprowadzić w ciała cukrowe i to w warunkach prawie tych samych, jakich używamy w pracowniach chemicznych do hydrolizy ciał cukrowych. Za to płynu *Fehling'a* nie można używać do oznaczania celulozy, gdyż ta bardzo trudno i stosunkowo

w niewielkiej ilości ulega hydrolizie, tak, że o ilościowym jej oznaczeniu w tym razie mowy być nie może.

Ponieważ po hydrolizie dekstryny, krochmału i celulozy powstaje cukier, przeto tę przemianę najwłaściwiej będzie oznaczać nazwą *zuckerzania*.

Po wykonanej inwersyi ilość otrzymanego cukru można oznaczać dwojako: 1^o albo sposobem chemicznym, albo 2^o sposobem optycznym t. j. przy pomocy polaryzacji. Odróżniamy zatem oznaczanie cukru: 1^o sposobem inwersyjno-chemicznym i 2^o inwersyjno-optycznym.

§. 50. Sposób inwersyjno-chemiczny użyty przez *Trommer'a* i *Barreswill'a*, a udoskonalony głównie przez *Fehling'a* i innych, dla cukrów nie redukujących wprost n. p. alkalicznych roztworów miedzi wymaga dwóch oddzielnych operacji: 1^o zinwertowania danego cukru i 2^o oznaczenia cukru z ilości wydzielonego przez produkt inwersyi Cu_2O — dla cukrów, które z alkalicznego roztworu miedzi wprost wydzielają Cu_2O naturalnie odpada operacja inwersyi. Samo oznaczenie cukru po inwersyi można wykonać sposobem wagowym lub objętościowym-miarowym; są też proponowane i inne sposoby kombinowane oznaczania cukru po inwersyi n. p. *Schoor'a*, *Barth'a* i t. d.

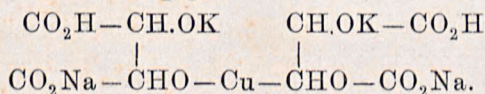
Do chemicznego oznaczania cukru zinwertowanego lub cukru wprost rozkładającego alkaliczne roztwory soli miedzi n. p. dektroza, lewuloza używa się szereg płynów, odpowiednio przygotowanych. Ważniejsze z nich są:

1. Płyn Fehling'a. Dawniejszy płyn *Fehling'a* składał się: z 34,639 gr. siarkanu miedzi w 400–500^{cc} wody, do tego dodawano 173 gr. soli *Seignette'a* i 60 gr. stałego KOH (lub 170^{cc} roztworu KOH o c. wł. = 1,300) i dopełniano wszystko wodą do 1000^{cc}. Nie jest on trwały, z czasem wydziela Cu_2O i zmienia swoje miano.

2. Płyn Fehling-Soxhlet'a dziś głównie przygotowuje się z dwóch płynów, które przed użyciem miesza się w równych objętościach. Płyn I składa się z 34,639 gr. $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ kilkakrotnie przekrystalizowanego i wolnego od NO_3H , rozpuszczonego w 500^{cc} wody. Płyn II zawiera 173 gr. soli *Seignette'a* $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{NaK} + 4\text{H}_2\text{O}$ t. j. winianu sodowo-potasowego, rozpuszczonego w 400^{cc} wody; do przefiltrowanego roztworu

tej soli dodaje się 100^{cc} NaOH, zawierającego 500 gr. czystego NaOH w 1000^{cc}. Płynty te staranie, nie na słońcu trzymane zachowują się bez zmiany długo. Ciężar 34,639 gr. ma być *dokładnie* odważony, ciężar 173 gr. z grubsza w przybliżeniu; dopełnianie do 500^{cc} ma być *dokładne*. Przed użyciem plyn I mięsza się z plynem II w równych objętościach n. p. po 10, po 50^{cc}, przyczem plyn I trzeba odmierzać *ściśle*, drugi w przybliżeniu. Przy oznaczeniach miarowych oba płyny muszą być odmierzane *ściśle*. Mięszanina obu plynów tworzy plyn *Fehling - Soxhlet'a*; 100^{cc} plynu mięszanego redukuje 0,4753 gr. dekstrozy.

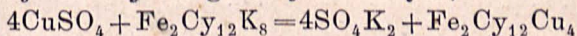
Według A. Wohl'a plyn taki może mieć budowę:



Taki plyn *Fehling'a* przy zagrzaniu z roztworem glukozy, lewulozy, maltozy, lub produktów inwersyi, wydziela czerwony Cu_2O , opadający na dno, który można zebrać na sączku, wmyć, zamienić na Cu lub CuO, a dalej wysuszyć i zważyć. Z ilości otrzymanej Cu lub CuO można przy pomocy odpowiednich tablic obliczyć ilość badanego cukru. *Fehling* przyjmował, że 1 atom glukozy redukuje 5 atomów CuO, ale stosunek ten nie jest ani ściśle oznaczony, ani też stały przy rozmaitych stężeniach roztworu cukru badanego, przytem zmienia się on zależnie od sposobu postępowania i innych wielu warunków. Zatem przy badaniu cukrów plynem *Fehling'a* należy się posługiwać tablicami, które poobliczano na podstawie doświadczeń przy oznaczonych warunkach dla cukrów o różnych stężeniach. Do tablic takich należą tablice n. p. *Allin'a*, *Herzfeld'a* i t. d. ważne tylko dla tych warunków, przy których je poobliczano.

Przy badaniu cukrów zapomocą plynu *Fehling'a* używa się też i sposobu *miarowego*. Do roztworu cukrowego, ogrzanego do wrzenia, dodaje się z biurety tyle *cc* plynu *Fehling'a*, aż będzie rozłożoną cała ilość cukru znajdującego się w roztworze t. j. aż się przestanie plyn *Fehling'a* redukować, czyli wydzielać Cu_2O . Wtedy wszelki nadmiar plynu *Fehling'a* z indykatorem $\text{Fe}_2\text{Cy}_{12}\text{K}_8$ będzie dawał brunatno czerwony osad $\text{Fe}_2\text{Cy}_{12}\text{Cu}_4$, który wskaże koniec reakcyi, a tem samem

i ilość *cc* płynu *Fehling'a*, potrzebną do rozkładu cukru. Przy końcu takiego oznaczania bierze się dość często z badanego płynu ostrożnie, bez osadu kroplę płynu pałeczką i przenosi na białą płytkę porcelanową; drugą pałeczką bierze się kroplę świeżego roztworu $\text{Fe}_2\text{Cy}_{12}\text{K}_8$ i kroplę tę puszcza obok poprzedniej. Wtedy na granicy zetknięcia, wskutek reakcyi:



powstaje widoczny brunatny osad lub zabarwienie od $\text{Fe}_2\text{Cy}_{12}\text{Cu}_4$.

Można też postępować *odwrotnie*, brać oznaczoną ilość *cc* płynu *Fehling'a*, rozcieńczyć go wodą i zagrzać do wrzenia i dopuszczać z biurety roztwór cukrowy dotąd, aż brana próbka płynu, bez osadu, przestanie dawać brunatne zabarwienie.

Ponieważ już to na podstawie samego przygotowania lub na podstawie tablic wiadomem jest, ile 1^{cc} płynu *Fehling'a* zawiera CuO , lub jakiej ilości danego cukru odpowiada, przeto z ilości *x*^{cc} użytych tego płynu można obliczyć, oznaczyć ilość badanego cukru.

Przykład I. Wzięto 10^{cc} roztworu glukozy, okazującego $d=1,0381$ t. j. $10 \times 1,0381 = 10,3810$ gr. glukozy rozpuszczono w wodzie, dodano nadmiar płynu *Fehling'a*, ogrzano do zawrzenia, zebrano na sączku wydzielony Cu_2O , zredukowano go na Cu , której znaleziono 250 mgr. $\cong 0,2500$ gr. Ta ilość według tablicy *Allihn'a* odpowiada 129,2 mgr. $\cong 0,1292$ gr. $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$. Zatem znajdziemy: $10,3810/0,1292 = 100/x$, skąd $x = 12,92/10,3810 = 1,24\%$ glukozy.

Przykład II. Wzięto 13,024 gr. syropu, zinwertowano go i rozcieńczono do 100^{cc}; z tego wzięto 50^{cc}, zobojętniono CO^3Na^2 i dopełniono do 1000^{cc} wodą. Zatem 1^{cc} syropu = 0,006512 gr. Tego roztworu idzie 65,3^{cc} na 50^{cc} płynu *Fehling'a*, które według *Soxhlet'a* odpowiadają 0,2470 gr. cukru przemienionego. Zatem będzie: $0,006512 \times 65,3 = 0,4252$ gr. syropu, posiadającego: $0,4252/0,2470 = 100/x$, skąd $x = 58,09\%$ cukru przemienionego lub $= 58,09 \times 0,95 = 55,18\%$ sacharozy.

3. Płyn Soldaini'ego składa się z 15 gr. strąconego CO^3Cu i 416 gr. CO^3KH w 1400^{cc} wody. Zamiast oddzielnego przygotowywania CO^3Cu można wprost brać $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ i rozpuszczać w roztworze CO^3KH ; tak przygotowany $\frac{1}{10}$ norm. roztwór zawiera w 1000^{cc} 3,464 gr. CuSO_4 i 297 gr. CO^3KH .

Jest on bardzo czuły i dobrze nadaje się badań glukozy, może on po 10 minutowym zagotowaniu wykryć nawet 0,00025 gr. tego cukru w badanym płynie. Płyn ten jest bardzo wytrzymałym i przez dłuższy czas nie zmienia swego miana. Płyn ten nie redukuje ciał, często zanieczyszczających cukier takich, jak n. p. dekstran, dekstryna, gumy, pirokatechina i t. d.

4. Płyn H. Ost'a składa się z 250 gr. CO^3K^2 rozpuszczonego w 700^{cc} ciepłej wody; do tego dodaje się 100 gr. CO^3KH , a potem roztwór 23,5 gr. $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ mięsza, aż się wszystko rozpuści, dopełnia do litra i w razie potrzeby filtruje. Płyn ten przy przechowywaniu, gotowaniu i parowaniu nie zmienia się. Przy użyciu można brać roztwór normalny lub $\frac{1}{5}$ normalny; czas gotowania jest tu krótszy, niż przy płynie *Fehling'a*. *Drugi płyn* lepszy, jeszcze czulszy, całkiem wytrzymały przygotowuje *Ost* tak: do wodnego roztworu 100 gr. KHCO_3 i 250 gr. CO_3K_2 wprowadza z wolna roztwór 17,5 gr. $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ w wodzie tak, aby się nie wydzielał CO_2 , dopełnia do 1000^{cc} filtruje przez azbest lub bibułę, odrzucając pierwsze części filtratu. Roztwór ten używa on tylko do wagowego oznaczania cukru: 100^{cc} płynu + 50^{cc} rozcieńczonej glukozy gotuje 10 minut. Stosunek między x mgr. Cu i y mgr. glukozy otrzymuje n. p.:

$x=100$	150	200	250	300	350	400	450
$y=30,7$	45,4	60,7	76,5	93,0	112,8	134,9	152,3.

5. Płyn Allihn'a: I 34,6 gr. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ w 500^{cc} wody, II 173 gr. soli *Seignette'a* + 125 gr. stałego KOH w 500^{cc} ; przed użyciem mięsza się oba płyny w równych objętościach. Roztwór cukru z takim płynem gotuje się przez 15 minut.

6. Płyn Kjeldahl'a: I 34,6 gr. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ w 500^{cc} , II 175 gr. soli *Seignette'a* + 100^{cc} NaOH, którego 650 gr. idzie na 1000^{cc} , w 500^{cc} . Z takim roztworem roztwór cukrowy gotuje się 20 minut.

7. Płyn Knapp'a: 10 gr. $\text{Hg}(\text{CN})_2 + 100^{\text{cc}}\text{NaOH}$ o c. wł. + 1,145 w 1000^{cc} wody. Indykatorem do oznaczenia końca strącenia Hg jest SAM_2 . 100^{cc} tego płynu redukuje 202 mgr. glukozy w $\frac{1}{2}\%$ -ym roztworze, a 201 mgr. glukozy w 1% -ym roztworze; 1 gr. glukozy odpowiada $497,5^{\text{cc}}$ tego płynu. Względem lewulozy zachowuje się on odmiennie: 100^{cc} tego płynu redukuje się przez 198 mgr. lewulozy w $\frac{1}{2}\%$ -wym roztworze,

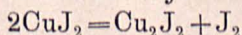
a przez 197 mgr. w 1⁰/₀-wym roztworze; 1 gr. lewulozy odpowiada 508,5^{cc} płynu *Knapp'a*; ogrzewanie 2–3 *minuty*.

8. Płyn Sachse'go: 18 gr. HgJ₂ + 25 gr. JK + 80 gr. stałego KOH w 1000^{cc} wody. 100^{cc} tego płynu rozkłada 325 mgr. glukozy w 1/2⁰/₀-wym roztworze, a 330,5 mgr. w 1⁰/₀-wym roztworze; 1 gr. glukozy w 1⁰/₀-wym roztworze wymaga 302,5^{cc} płynu. Względem lewulozy zachowuje się on odmiennie: 100^{cc} płynu odpowiada 213 mgr. lewulozy w 1/2⁰/₀-wym roztworze, a 222,5 mgr. w 1⁰/₀-wym roztworze; 1 gr. lewulozy w jedno-procentowym roztworze rozkłada 449,5^{cc} płynu tego. Ogrzewanie 2–3 *minuty*.

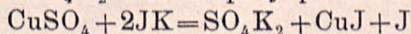
9. Płyn Barfoëd'a: 1 cz. krystalicznego średniego octanu miedzi Cu(CO₂.CH₃)₂ rozpuszczona w 15 cz. wody; na 200^{cc} płynu dodaje się 5^{cc} 38⁰/₀-go kwasu octowego. Już w 45⁰ C redukuje po dłuższym czasie glukozę, lewulozę, a nie zmienia się maltozą, sacharozą, rafinozą, laktozą.

§. 51. Inne sposoby oznaczania cukrów. Przy oznaczaniu cukrów zapomocą płynu *Fehling'a* bierze się zwykle nadmiar tego płynu tak, że część jego wchodzi w reakcję, a część zostaje wolną. Otóż tę wolną, a resp. reagującą część płynu *Fehling'a*, a tem samem i ilość cukru można oznaczyć na podstawie różnych reakcyj.

1. Sposób Lehmann-Schoorl'a. *Lehmann* oparł sposób oznaczania cukru na następującej podstawie: roztwór cukru gotuje z płynem *Fehling'a*, następnie nadmiar miedzi oznacza jodometrycznie na zasadzie reakcji:



Tę samą zasadę użył nieco później *Riegler*, *Maquenne* i *Schoorl*. Pierwszy gotuje roztwór cukru z płynem *Fehling'a* i po opadnięciu Cu₂O filtruje płyn, przemywa osad małą ilością wody i w filtracie oznacza nadmiar miedzi; drugi nie oddziela z płynu Cu₂O filtrowaniem, lecz płyn oziębia wodą, zakwasza mocno SO₄H₂ w celu przyspieszenia reakcji:



dodaje JK i wydzielony J mianuje $\frac{1}{10}$ norm. S₂O₃Na₂. *N. Schoorl* stwierdza, iż poprzednie reakcje przedstawiają pewne trudności, szczególnie przy końcu mianowania i radzi on dodawać do płynu jeszcze alkalicznego nadmiar JK, a dopiero przy końcu reakcji słabo zakwaszać. Wtedy koniec reakcji

występuje wyraźniej i oznaczenia miarowe zgadzają się z wagowemi. Ustalenie miana tak się odbywa: 10^{cc} roztworu siarkanu miedzi (69,28 gr. w 1000^{cc}, którego 10^{cc} odpowiada

Tablica N. Schoorl'a.

10 ^{cc} norm. S ₂ O ₃ Na ₂	mgr. glukozy C ₆ H ₁₂ O ₆	mgr. kroch- malu C ₆ H ₁₀ O ₅	mgr. sacharo- zy C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	mgr. laktozy C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ ·H ₂ O
1	3,2	2,8	3,1	4,5
2	6,3	5,7	6,2	9,0
3	9,4	8,5	9,3	13,6
4	12,6	11,4	12,4	18,1
5	15,9	14,3	15,6	22,7
6	19,2	17,3	18,8	27,3
7	22,4	20,2	22,0	31,9
8	25,6	23,1	25,2	36,5
9	28,9	26,1	28,4	41,1
10	32,3	29,1	31,7	45,8
11	35,7	32,1	35,0	50,6
12	39,0	35,1	38,3	55,4
13	42,4	38,2	41,6	60,3
14	45,8	41,3	44,9	65,2
15	49,3	44,4	48,2	70,1
16	52,8	47,5	51,6	75,0
17	56,3	50,7	55,1	80,0
18	59,8	53,9	58,7	85,0
19	63,3	57,1	62,3	90,0
20	66,9	60,3	65,9	95,0
21	70,7	63,7	69,6	100,0
22	74,5	67,1	73,3	105,1
23	78,5	70,7	77,1	110,4
24	82,6	74,3	80,9	115,9
25	86,6	77,9	84,7	121,6
26	90,7	81,6	88,6	127,5
27	94,8	85,3	92,5	133,8

27,74^{cc} 1/10 norm. S₂O₃Na₂), mięsza z 10^{cc} roztworu winianu (346 gr. soli *Seignette*'a i 100 gr. NaOH w 1000^{cc}) w zlewce na 200^{cc}; do mięszaniny dodaje 30^{cc} wody i gotuje przez 2 minuty, poczem szybko dokładnie oziębia. Do oziębionego płynu dodaje 10^{cc} roztworu 20% JK, 10^{cc} roztworu 25% SO₄H₂ (1 1/2 obj. stęż. SO₄H₂ i 8 1/2 obj. H₂O), a wydzielony jod odrazu mianuje 1/10 norm. S₂O₃Na₂, dodając przy końcu nieco roztworu krochmalu; mianuje dotąd, aż słabo-niebieska barwa przejdzie w śmietankowo-żółtą od JCu.

Po ustaleniu miana, w ten sam prawie sposób wykonywa się i oznaczenie cukru: bierze się 20^{cc} płynu *Fehling*'a i jakąś *znaną* objętość roztworu cukrowego, zawierającą najwyżej 90 mgr. glukozy, przemienionej sacharozy lub 125 mgr. laktozy, dopełnia wodą do 50^{cc} (20^{cc} płynu *Fehling*'a + *x*^{cc} roztworu cukrowego + *z*^{cc} wody = 50^{cc}) i postępuje tak samo, jak to wyżej podano. Różnicę obu mianowań przelicza się na cukier badany,

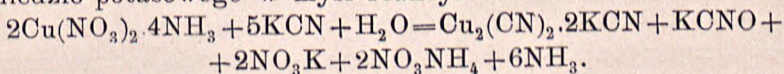
do czego może służyć obok przytoczona tablica. W tablicy powyższej liczby dla krochmalu nie są oznaczone doświadczalnie, lecz obliczone z liczb glukozy, przez pomnożenie ich przez 0,9. Roztwór *Fehling*'a trzeba zawsze świeżo mięsząć, gdyż płyn poprzednio zmieszany i przechowywany zmienia swoje

miano względem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, pomimo, że nie wydziela Cu_2O . Przy oznaczaniu laktozy tak przy mianowaniu płynów, jak i przy samym oznaczaniu, potrzeba płyny gotować przez 5 minut, by otrzymać rezultaty pewne. Przy badaniu nieczystych roztworów cukrowych, trzeba się oddzielnie przekonać, czy płyn nie wiąże jodu t. j. czy przy gotowaniu roztworu cukrowego z płynem *Fehling'a* nie zachodzi reakcja, prowadząca do chłonięcia jodu.

2. Sposób H. Barth'a jest również takim skombinowanym sposobem. Bierze on 50^{cc} z roztworu 34,5 gr. $\text{SO}_4\text{Cu}+5\text{H}_2\text{O}$ w 500^{cc} wody i mięsza przed samym doświadczeniem z 50^{cc} roztworu z 173 gr. soli *Seignette'a* i 125 gr. stałego KOH w 500^{cc} , ogrzewa przez 30 minut na kąpeli wodnej i po oziębieniu rozcieńcza wodą do 250^{cc} . Z tego roztworu filtruje przez mały podwójny filtr 50^{cc} do cylindra szklanego, dodaje 20^{cc} 25%-ego SO_4H_2 i 5^{cc} 40%-ego JK, kluci, daje stać przez 1 godz. w spokoju i dopiero za pomocą $\frac{1}{10}$ norm. $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ oznacza ilość wydzielonego jodu wolnego. 1^{cc} $\frac{1}{10}$ norm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ odpowiada 0,02488 gr. $\text{CuSO}_4+5\text{H}_2\text{O}$, a znów 1 gr. $\text{CuSO}_4+5\text{H}_2\text{O}=0,14413$ gr. $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$.

Tak samo wykonywa się i oznaczenie cukru. Po zmieszaniu 50^{cc} roztworu miedziowego i 50^{cc} winianu dodaje się 5^{cc} roztworu cukrowego, ogrzewa na kąpeli wodnej i dalej postępuje zupełnie tak samo, jak przy ustanowieniu miana powyższego płynu *Fehling'a*.

3. Sposób Parkes - Stolle polega na oznaczaniu miedzi cyankiem potasu t. j. na odbarwianiu niebieskiego roztworu wskutek wytworzenia bezbarwnego rozpuszczalnego cyanku miedziopotasowego w myśl reakcji:



Oznaczoną ilość *cc* płynu *Fehling'a* o znanem mianie gotuje się z odmierzoną ilością *cc* roztworu cukrowego, a po redukcji oznacza nadmierną ilość miedzi. Do tego oznaczania są potrzebne roztwory: 1^o roztwór cyanku potasowego ze 100 gr. najczystszej 98% handlowego KCN w litrze wody; miano tego roztworu utrwała się względem miedzi za pomocą czystego $\text{SO}_4\text{Cu}+5\text{H}_2\text{O}$ lub nawet roztworu chemicznie czy-

stej miedzi w NO_3H ; taki roztwór nazywa się normalnym; z niego bierze się 250^{cc} , rozcieńcza do 1000^{cc} , wtedy ma się roztwór $\frac{1}{4}$ normalny; przy oznaczaniu miana bierze się 1 gr. elektrolitycznej Cu, rozpuszcza na ciepło w 10^{cc} $\text{NO}_3\text{H}=1,2$ i bez strat przenosi do kolby litrowej i dodaje tyle NH_4OH i roztworu CO_3Am_2 (1:5), aż wystąpi ciemno-niebieska barwa stała, następnie dopełnia wodą do 1000^{cc} ; z tego płynu $1^{\text{cc}}=0,001$ gr. Cu; 2^{o} roztwór składa się z 7,867 gr. świeżo przekryształowanego i wyciśniętego między bibułą $\text{SO}_4\text{Cu}+5\text{H}_2\text{O}$ w 450^{cc} wody; do tego znów dodaje się NH_4OH i roztworu CO_3Am_2 (1:5) i dopełnia do 500^{cc} ; 1^{cc} tego roztworu = 0,004 gr. Cu.

Z tego drugiego roztworu bierze się $50^{\text{cc}}=0,2$ Cu do parowniczkii porcelanowej i do niego dodaje z biurety roztwór cyanku potasowego, ciągle mieszając. Ciemno-niebieski płyn rozjaśnia się, przyjmuje odcień fioletowy; wtedy już dodaje się CNK kroplami aż do zupełnego odbarwienia płynu. Jeżeli na 50^{cc} roztworu miedzi zużyto $22,52^{\text{cc}}$ CNK, wtedy 1^{cc} CNK = $0,2/22,52=0,00887$ gr. Cu. Z tego roztworu najlepiej jest przygotować roztwór $\frac{1}{4}$ normalny, wtedy $1^{\text{cc}}=0,00887/4=0,00221$ gr. Cu.

Dla przeprowadzenia miedzi z płynu *Fehling'a* w $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ używa się roztwór ze 100^{cc} czystego mocnego NH_4OH i z 50 gr. czystego CO_3Am_2 rozpuszcza się w 500^{cc} ; przy analizie bierze się z tego roztworu 40^{cc} .

Samo oznaczenie tak się wykonywa: 25^{cc} odpowiednio zinwertowanego cukru, odpowiednio rozcieńczonego zadaje 25^{cc} roztworu CO_3Na_2 , dodaje 50^{cc} płynu *Fehling'a* i gotuje 3 min.; następnie dolewa 50^{cc} wody i bez straty przenosi do kolby na 250^{cc} , dopełnia do znaku, kluczi i filtruje przez sącze przykryty; 50^{cc} filtratu przenosi się do parowniczkii porcelanowej, dodaje 40^{cc} roztworu $\text{NH}_4\text{OH}+\text{CO}_3\text{Am}_2$ i mianuje $\frac{1}{4}$ normalnym CNK.

Ponieważ 500^{cc} płynu *Fehling'a* zawiera 34,638 gr. $\text{CuSO}_4+5\text{H}_2\text{O}$, albo 8,8052 gr. metalicznej Cu, to 25^{cc} płynu lub 50^{cc} płynu mieszanego zawiera = $8,8052 \times 25/500=0,44026$ gr. Cu; jeżeli dalej zużyto n. p. $19,3^{\text{cc}}$ $\frac{1}{4}$ norm. CNK; co daje $24,125 \times 0,00887 = 0,21398$ mgr. Cu; zatem różnica

=0,44026—0,21398=0,22628 gr. Cu zostanie zużyta na rozkład cukru; ilość ta z tablicy *Herzfeld'a* odpowiada 70,99% sacharozy.

4. Sposób *J. Kjeldahl'a**) polega na gotowaniu przez 20 minut roztworów cukrowych wraz z płynem *Fehling'a*, odpowiednio przygotowanym w strumieniu wodoru lub gazu świetlnego, pozbawionego tlenu, który, jak autor okazał, w wysokim stopniu wpływa na ilość zredukowanego Cu_2O . Postępuje on tak: do zlewki *Erlenmayer'a* na 150°C daje najpierw 15, 30 lub 50°C płynu *Fehling'a*, następnie dodaje odmierzoną ilość roztworu cukrowego, dopełnia wodą do 100°C , przepuszcza przez płyn strumień wodoru i ogrzewa równo 20 minut na kąpieli wodnej. Filtrowanie, ważenie Cu_2O resp. Cu skutecznie się jak zwykle. Płyn *Fehling'a* w zasadzie składa się: z 34,639 gr. $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$, 65 gr. NaOH i 173 gr. soli *Seignette'a* w 1000°C , lecz płyn ten przygotowuje się z 4 oddzielnych płynów: *a* zawiera $2 \times 34,639 = 69,278$ gr. $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$, *b* zawiera podwójną ilość 138,556 gr. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, *c* zawiera $2 \times 65 = 130$ gr. czystego NaOH i *d* zawiera 260 gr. czystego NaOH oznaczonego mianowaniem.

Jeżeli chcemy otrzymać ilość odpowiadającą 15, 30, 50, 75, 100°C płynu *Fehling'a*, to rozpuszczamy 2,6, 5,2, 8,65, 13,0, 17,3 gr. soli *Seignette'a* przy pomocy $7,5^\circ\text{C}$, $15,0^\circ\text{C}$ lub 25°C ługu *c*, lub $18,75^\circ\text{C}$ 25°C ługu *d* i dodajemy równe objętości odpowiednich płynów miedziowych; dodajemy roztworu cukrowego i rozcieńczamy do 100°C . Różnego stężenia roztwory należy stosować do różnych znów stężeń cukru i do gatunków cukru. Zależność pomiędzy wydzieloną Cu i badanym cukrem *S* wyraża *Kjeldahl* wzorem:

$$\text{Cu} = aS - bS^2.$$

Dla uniknięcia jednak liczeń podaje autor własne obzerne tablice, wykazujące ten związek między ilością Cu i ilością różnych cukrów.

Można nawet z ilości Cu obliczyć ilości dwóch cukrów w mieszaninie n. p. 70,8 mgr. cukru gronowego i 110,2 mgr. maltozy dają przy użyciu 30°C płynu *Fehling'a* 258,5 mgr. Cu; a że według tablic 258,5 mgr. Cu odpowiada 140,2 mgr. cukru gronowego, przeto 70,8 mgr. cukru gronowego wydziela

*) Ztft. f. analyt. Chem. 35. 344—368.

$= 258,5 \times 70,8 / 140,2 = 130,5$ mgr. Cu; z drugiej strony 258,5 mgr. Cu odpowiada 228,8 mgr. maltozy, przeto 110,2 mgr. maltozy wydzieli $= 258,5 \times 110,2 / 228,8 = 127,9$ mgr. Cu. Zatem $130,5 + 127,9 = 258,4$ mgr. zamiast 258,5 mgr. Nie można tu wprost dodawać ilości 154,6 i 152,4 mgr. odpowiadających 70,8 mgr. c. gronowego i 110,2 mgr. maltozy, gdyż wtedy otrzymamy błędny rezultat.

Przy oznaczaniu dwóch cukrów w mieszaninie potrzeba zbadać ich zdolność redukcijną najpierw względem 15^{cc}, a później n. p. względem 50 lub 100^{cc} płynu *Fehling'a*. Niech n. p. p i P będzie ilością znalezionej Cu, g i G odpowiedniami ilościami cukru gronowego, m i M ilościami maltozy, wtedy szukane ilości x c. gronowego i y maltozy otrzymamy z równań:

$$p = px/g + py/m$$

$$P = Pn.x/G + Pny/M$$

z kądem znajdziemy:

$$x = nm - M/g - \frac{nM}{G}$$

$$y = ng - G/m - \frac{nG}{M}$$

§. 52. Ilość wydzielonej miedzi z płynu *Fehling'a*, *Soldaini*, rtęci z płynów *Knapp'a*, *Sachse* i t. d. przez roztwór cukrowy nie zawsze jest stałą, zależy ona od gatunku cukru, od sposobu postępowania, stężenia roztworu cukrowego, czasu gotowania i t. d. Zachowując ściśle przepisy danego sposobu można pomiędzy ilością wydzielonej Cu lub rtęci i ilością odpowiedniego cukru znaleźć związek, wyrażony równaniami.

1. Glukoza: *Maercker* posługuje się płynami: I 34,632 gr. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ w 100^{cc}, II 173 gr. soli *Seignette'a* i 63 gr. NaOH w 1000^{cc}; bierze po 25^{cc} każdego płynu i ogrzewa z 50^{cc} roztworu glukozy, zawierającej 0,10—0,12 gr. glukozy i gotuje w kąpieli wodnej 20 minut; jeżeli x = ilość Cu z Cu_2O , y = ilość glukozy, wtedy:

$$y = -1,926 + 2,688x - 0,006764x^2$$

równanie ważne dla $x = 50 - 100$ mgr.

Allihn bierze płyny: I 34,6 gr. $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ w 500^{cc}, II 173 gr. soli *Seignette'a* i 125 gr. KOH w 500^{cc}; bierze po 30^{cc} każdego płynu, dodaje 60^{cc} wody, dodaje 25^{cc} roztworu

glukozy (1% roztwór), gotuje 2 minuty; $x = \text{Cu mgr.}$, $y = \text{mgr.}$ glukozy, wtedy:

$$y = -2,5647 + 2,0522x - 0,0007576x^2$$

równanie ważne dla $x = 10 - 463 \text{ mgr.}$

2. Lewuloza: *Lehmann* przy 15 minutowem gotowaniu między ilością miedzi y i fruktozy x ustala równanie:

$$y = 7,54 + 1,75x - 0,00094x^2$$

Hönig i *Jesser* postępują ściśle według przepisu *Allihn*'a, gotują 2 minuty, wtedy dla roztworów niższych od 1% lewulozy będzie:

$$y = -5,372 + 1,91856x - 0,0007605x^2$$

Sulz posługuje się płynami: I 69,278 gr. $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ w 1000^{cc}, II 346 gr. soli *Seignette*'a i 250 gr. NaOH w 1000^{cc}, biorąc po 25^{cc} każdego płynu i 50^{cc} wody, dodając 25^{cc} roztworu cukrowego, przy 15 min. gotowaniu otrzymuje równanie:

$$y = 1,08 + 1,9674x - 0,001054x^2$$

3. Cukier przemieniony: *Meissl* posługuje się płynami *Soxhlet*'a, bierze każdego po 25^{cc}, dodaje wody 50^{cc}, dolewa roztwór cukru przemienionego nie więcej nad 0,245 gr., gotuje 2 minuty i otrzymuje równanie:

$$\text{Cu} = -1,0845 + 1,9864x - 0,0008978x^2$$

gdzie ilość cukru przemienionego $x = 47 - 246 \text{ mgr.}$

Lehmann przy 15 minutowem gotowaniu otrzymuje:

$$\text{Cu} = 10,14 + 1,852x - 0,000533x^2$$

Wzór ten jednak jest niepewnym.

Herzfeld bierze po 25^{cc} każdego z płynów *Fehling-Soxhlet*'a, dodaje 50^{cc} jedno-procentowego roztworu cukru przemienionego, gotuje razem przez 15 minut, dodaje 100^{cc} zimnej wody, zbiera wydzielony Cu_2O , wtedy:

$$\text{Cu} = -8,368537 + 0,55346x + 0,00003216x^2$$

gdzie $x = 25 - 400 \text{ mgr.}$

Chapelle nie redukuje Cu_2O na Cu , lecz odwrotnie utlenia na CuO i otrzymuje równanie:

$$\text{CuO} = 2,5 + 2,4x - 0,0025x^2$$

w którym x przedstawia ilość sacharozy, odpowiadającą cukrowi przemienionemu. Tenże autor, stosując płyn *Knapp*'a, otrzymuje wzór:

$$y = 4,3 + 3,75x - 0,0085x^2$$

w którym x przedstawia ilość sacharozy obliczoną z cukru przemienionego.

Herzfeld dla płynu *Soldaini*'ego (1,181) sposobem *Soxhlet*'a otrzymuje:

$$Cu = 11,93136 + 2,31398x - 0,000796x^2$$

Preuss dla płynu *Soldaini*'ego (1,1789) przy 10 minutowem gotowaniu otrzymuje równanie:

$$Cu = 2,2860 + 3,299x - 0,004101x^2$$

4. Sacharoza przy inwersyi daje cukier przemieniony, który można oznaczyć płynami redukcijnymi i z ilości otrzymanej Cu obliczyć ilość sacharozy. *Herzfeld* biorąc 100^{cc} płynu *Soldaini*'ego i roztwór 10 gr. sacharozy w 50^{cc} przy 5 minutowem gotowaniu otrzymuje:

$$Cu = 2,0 + 3,1153x - 0,009772x^2$$

gdzie x przedstawia cukier przemieniony.

5. Rafinoza. *Preuss* postępując według sposobu *Herzfeld*'a otrzymuje przy 3 minut. gotowaniu:

$$y = 5,5396 + 1,363x + 0,00005137x^2$$

gdzie y jest bezwodną rafinozą, x wydzieloną w mgr. Cu.

6. Sacharoza i cukier przemieniony. Dla małych ilości cukru przemienionego n. p. 0,5—1%, obok sacharozy *Herzfeld* tak postępuje: 5 gr. ciała w 50^{cc} gotuje z płynem *Fehling-Soxhlet*'a 2 minuty i znajduje:

$$y = -0,3164 + 0,010054x + 0,000003021x^2$$

gdzie x = mgr. Cu, y = cukier przemieniony.

Preuss przy użyciu 10 gr. sacharozy i 2 minutowem gotowaniu sposobem *Herzfeld*'a otrzymuje:

$$y = 23,4212 + 2,06954x - 0,0010857x^2$$

Jessen-Hansen 10,4 gr. soli *Seignette*'a rozpuszczają w 15^{cc} NaOH, biorą 15^{cc} roztworu miedziowego i 15^{cc} roztworu cukrowego, dopełniają wodą do 100^{cc} i gotują 5 minut w strumieniu wodoru; wtedy przy ilościach 10 gr. (I), 2 gr. (II) i 0,15 gr. (III) sacharozy otrzymują na cukier przemieniony:

$$\text{Cu}_I = 14,20 + 1,92836 S - 0,00104896 S^2$$

$$\text{Cu}_{II} = 5,34 + 1,86918 S - 0,0008847 S^2$$

$$\text{Cu}_{III} = 0,32 + 1,89840 S - 0,00110589 S^2$$

7. **Maltoza** oznaczana sposobem *Soxhlet'a*, przy 4 minutowem gotowaniu w roztworach nie mocniejszych nad 1%-we, daje według *Luff'a* zależność:

$$x = 1,1782 y - 0,2182 y^2$$

gdzie x przedstawia miligramy Cu, a y miligramy maltozy. *Holzner* uważa jednak ten wzór za niedokładny.

Zastosowania inwersyi i polaryzacyi.

Wszelkie ilościowe oznaczanie cukru może być wykonane przez redukcję płynu *Fehling'a*, lub za pomocą polaryzacyi; można i cukry mieszane temi sposobami często wyznaczyć; zdarzają się nieraz wypadki, że przy bardziej zawitych zagadnieniach używa się naraz połączenia sposobu inwersyjnego i polaryzacyjnego. Ponieważ przy inwersyi posługujemy się zwykle tablicami dla znalezienia ilości cukru z otrzymanego Cu_2O lub Cu, przeto i inwersję i redukcję płynu trzeba przeprowadzać w takich warunkach, jakich użyto przy układzie tablic.

W praktyce bardzo często oznaczamy sacharozę za pomocą płynu *Fehling-Soxhlet'a* wagowo lub miarowo; zatem trzeba najpierw sacharozę zinvertować.

§. 53. **Sposób inwersyi Herzfeld'a**, przyjęty przez niemieckie i austriackie organy kontroli przeprowadza się tak: 13,024 gr. ciała cukrowego, sacharozy daje się do kolbki ze znakiem 100^{cc}, dolewa 75^{cc} wody i rozpuszcza ciało, następnie dolewa się 5^{cc} $\text{HCl}_{d_{17,5}} = 1,188$, mięsza, wstawia do kolbki termometr i ogrzewa jej zawartość w kąpeli wodnej do 67—70°; kąpiel wodna już poprzednio powinna być rozgrzana do 70°. Zawartość kolbki w 67—70° trzyma się mierzając przez 3 minuty, następnie daje się stać na kąpeli spokojnie przez 5 min. w 67—70°; całą inwersję wraz z podgrzewaniem płynu do 67—70° kończy się w 7—10 minut. Następnie zawartość kolbki oziębia się wodą do 20°, oplukuje termometr

i dopełnia do 100^{cc} wodą, mięsza i filtruje, a jeżeli potrzeba, odbarwia czystym, wymytym węglem kostnym v. spodium, lecz nie octanem ołowiu, który wpływa n. p. na wskazówkę polaryzacyi. Tak otrzymany cukier przemieniony można później oznaczać albo płynem *Fehling-Soxhlet'a*, albo polaryzacyą.

§. 54. Wagowe oznaczenie sacharozy tak się uskutecznia: pipetą bierze się 50^{cc} zinwertowanego poprzednio cukru, przynosi do kolby na 1000^{cc} i dopełnia wodą do znaku; z tego roztworu bierze się 25^{cc}, co odpowiada 0,1628 gr. pierwotnego cukru i daje do erlenmeyerki ca 250^{cc}, dodaje 25^{cc} roztworu CO^3Na^2 (1,7 gr. w 1000^{cc}) dla zobojętnienia HCl ; dodaje 50^{cc} płynu *Fehling-Soxhlet'a* i szybko ogrzewa do wrzenia na siatce; po zagotowaniu wrzenie podtrzymuje się jeszcze 3 minuty; odstawia się płomyk i wlewa 100^{cc} zimnej wody, co ma na celu przerwanie dalszego wydzielania Cu_2O . Wydzielony Cu_2O zbiera się na filtrze azbestowym *Soxhlet'a*, przemywa, redukuje wodorem na metaliczną Cu , którą się waży. Z ilości mgr. Cu i z tablicy *Herzfeld'a* znajdujemy ilość cukru trzcinowego, wyrażoną wprost w procentach.

Farnsteiner zamiast redukcji Cu_2O na Cu , radzi utleniać Cu_2O na CuO i zważony CuO mnożyć przez 0,7983, aby otrzymać Cu . Przy większych ilościach CuO sposób ten jest niepewny, gdyż często CuO może zawierać i Cu_2O .

Przykład: Odciek rafineryjny, zawierający cukier przemieniony, ma być zbadany na ogólną zawartość cukru, liczonego jako sacharoza. Wtedy $\frac{1}{2}$ norm. wagi syropu inwertuje się, jako podano, dopełnia do 100^{cc}; z tego bierze się 50^{cc} i dopełnia wodą do 1000^{cc}; dopiero 25^{cc} tego roztworu używa się do oznaczenia płynem *Fehling-Soxhlet'a*. Otrzymano n. p. 195,1 mgr. Cu , co z tablicy *Herzfeld'a* odpowiada =60,69% ogólnego cukru, licząc na sacharozę.

Sposób wagowy używa się głównie do badania syropów lub melas, zawierających, prócz sacharozy, jeszcze i cukier przemieniony i polega na oznaczeniu całkowitej ilości cukru po inwersyi i na oddzielnem oznaczeniu cukru przemienionego; różnica odpowiednio przeliczona daje cukier trzcinowy. 13,024 gr. produktu rozpuszcza się w 100^{cc} i inwertuje jak wyżej podano; 50^{cc} zinwertowanego płynu przynosi się do

kolby litrowej, dopełnia wodą do znaku; z tego płynu 25^{cc} ca 0,1628 gr. produktu daje się do zlewki ca 250^{cc} dodaje CO³Na² (1,7 gr. bezwodnego CO³Na² w 1000^{cc}) i 50^{cc} świeżo zmieszane go płynu *Fehling'a* (I 34,639 gr. CuSO₄·5H₂O w 500^{cc} wody, II 173 gr. soli *Seignette'a* w 400^{cc} wody, filtruje, do filtratu dodaje 50 gr. stałego NaOH i dopełnia wodą do 500^{cc}; przed użyciem bierze się równe objętości obu płynów), jak najprędzej zagotowyywa i gotuje przez 3 *minuty*, dolewa 100^{cc} wody do oziębienia; zbiera na filtrze Cu₂O, przemywa i zamienia na Cu, waży i oblicza z tablicy *Herzfeld'a* ogólną ilość cukru przemienionego. W oddzielnej próbce oznacza się *wprost* cukier przemieniony, bierze różnicę i przelicza ją na sacharozę.

Przykład: 13,024 gr. syropu kandyzowego w 75^{cc} wody zadano 5^{cc} HCl=1,188 i inwertowano; dopełniono do 100^{cc}, z tego 50^{cc} rozcieńczono do 1000^{cc} i tego płynu 25^{cc} zadano 25^{cc} CO³Na², dodano 50^{cc} mieszanego płynu *Fehling'a*, dodano do 100^{cc} wody, zagotowano 3 *minuty* i zebrano 192 mgr. Cu, co z tablicy *Herzfeld'a* odpowiada =59,72% sacharozy wraz z cukrem przemienionym, liczonym na sacharozę. Oddzielne oznaczenie *wprost* cukru przemienionego dało 2,40%, a ponieważ przy inwersyi 95 cz. sacharozy daje 100 cz. cukru przemienionego, przeto ilość sacharozy będzie =59,72—2,40×0,95=57,44%.

Sposób Allihn'a oznaczania dekstrozy tak się przeprowadza: 30^{cc} roztworu CuSO₄ (69,278 gr. SO₃Cu+5H₂O w 1000^{cc} wody) +30^{cc} soli *Seignette'a* (346 gr. soli i 250 gr. KOH w 1000^{cc} wody) +60^{cc} wody ogrzewa się do wrzenia, dodaje 25^{cc} roztworu cukrowego, rozcieńczonego tak, aby roztwór był w przybliżeniu 1% i podtrzymuje wrzenie przez 2 *minuty* i postępuje tak samo dalej, jak w poprzednich sposobach. Wydzielony Cu₂O zamienia się na Cu i z ilości Cu przy pomocy tablicy *Allihn'a*, znajduje ilość dekstrozy.

Sposób E. Meissl'a oznaczania cukru przemienionego: 25^{cc} roztworu miedziowego +25^{cc} płynu *Soxhlet'a* (173 gr. soli *Seignette'a* w 400^{cc} wody i 100^{cc} NaOH, który zawiera 5,16 gr. NaOH w 1000^{cc} wody) i tyle *cc* cukru przemienionego, aby maximum było go 0,245 gr., dopełnia wodą do 100^{cc} i gotuje przez 2 *minuty*. Z ilości otrzymanej Cu przy pomocy tablicy *Meissl'a* oznacza się ilość cukru przemienionego.

Sposób Lehmann'a dla lewulozy: 25^{cc} roztworu miedziowego + 25^{cc} soli *Seignette'a* przygotowanej według *Fehling'a* i 50^{cc} wody zagrzewa się do zawrzenia, następnie dodaje 25^{cc} roztworu lewulozy, nie wyżej nad 1⁰/₀-wą i podtrzymuje wrzenie przez 15 minut. Z tablicy *Lehmann'a*, z ilości otrzymanej miedzi oblicza się ilość lewulozy.

Sposób E. Wein'a dla maltozy: 25^{cc} roztworu miedziowego + 25^{cc} *Soxhlet'owskiej* soli *Seignette'a* z NaOH i 25^{cc} roztworu maltozy, nie mocniejszej nad 1⁰/₀, mięsza się razem, ogrzewa do wrzenia i wrzenie podtrzymuje 4 minuty. Z tablicy *Wein'a* i ilości znalezionej Cu oblicza się ilość maltozy.

Sposób Sexhlet'a dla laktozy: 25^{cc} roztworu miedziowego + 25^{cc} soli *Seignette'a* z NaOH, według *Soxhlet'a* przygotowanej, do tego dodaje się zależnie od stężenia 20—100^{cc} roztworu laktozy, dopełnia wodą do 150^{cc}, zagrzewa do wrzenia i wrzenie podtrzymuje przez 6 minut. Z ilości Cu i tablicy *Soxhlet'a* oblicza się ilość maltozy.

§. 55. Miarowe oznaczanie cukru opiera się na tej samej zasadzie, co i wagowe oznaczanie płynem *Fehling'a*, tylko koniec reakcyi t. j. ilość użytego płynu miedziowego inaczej się tu oznacza. Najlepiej tu jest postępować według sposobu *Soxhlet'a*: 9,5 gr. czystej sacharozy inwertuje się sposobem *Herzfeld'a*. Zinwertowany płyn oziębia się 17,5^o i dopełnia wodą do 100^{cc}. W tym płynie będzie 10 gr. cukru przemienionego, zatem 1^{cc}=0,1 gr. cukru przemienionego. 50^{cc} tego płynu = 5 gr. cukru przemienionego daje się do kolby litrowej, zubożętnia CO³Na² i dopełnia wodą do 100^{cc}; tego płynu 1^{cc}=0,005 gr. cukru przemienionego.

Tym roztworem mianuje się płyn *Fehling-Soxhlet'a*: do miseczki porcelanowej daje się 50^{cc} świeżo zmieszanego płynu (25^{cc} I+25^{cc} II) dodaje 50^{cc} wody, ogrzewa do zawrzenia i z biurety dzielonej na $\frac{1}{10}$ cc dopuszcza porcyami roztwór cukru przemienionego, dopóki niebieska barwa płynu nie zacznie znikać. Koniec reakcyi będzie wtedy, gdy kropla nasyczonego na zimno roztworu Fe₂Cy₁₂K₈, zadanego C₂H₄O₂, puszczone na bibułę i kropla badanego płynu, puszczone obok tamtej, przestanie na miejscu zetknięcia dawać czerwono-brunatny osad Fe₂Cy₁₂Cu₄. Jeżeli zużyto n. p. 49,6^{cc} roztworu cukrowego, wtedy na 50^{cc} płynu *Fehling'a* idzie = 49,6^{cc} × 0,005 = 0,2470 gr. cukru przemienionego.

Przykład: 13,024 gr. syropu zinvertowano, dopełniono do 100^{cc} wodą; z tego 50^{cc}=6,512 gr. rozcieńczono do 1000^{cc}; zatem 1^{cc}=0,006512 gr. syropu. Na 50^{cc} płynu *Fehling'a* zużyto 66,8^{cc} roztworu syropu. Ponieważ $66,8 \times 0,006512 = 0,4350$ gr. syropu odpowiada 0,2470 gr. cukru przemienionego, zatem $mamy = 0,2470 \times 100 / 0,4350 = 56,7\%$ cukru przemienionego lub $56,7 \times 0,95 = 53,8\%$ sacharozy.

§. 56. Sposoby inwersyjno-polaryzacyjne pozwalają na oznaczanie dwóch lub nawet trzech cukrów, występujących razem w produkcie lub roztworze. Wtedy zastosowanie inwersyi i polaryzacji prowadzi dość łatwo do celu. Przypadki takie często napotykaemy w praktyce, więc je też tu rozważyć należy.

1. Dekstroza i lewuloza. Dwa te cukry zachowują się nie jednakowo względem płynu *Fehling'a* i *Sachse'go* i na tej podstawie można je oznaczać obok siebie. Niech *F* i *S* oznacza ilość *cc* płynu *Fehling'a* i *Sachse'go* na pewną objętość roztworu cukrowego, niech *x* i *y* oznacza ilość gramów szukanej dekstrozy i lewulozy, wtedy mamy:

$$F = 210,4x + 194,4y$$

$$S = 302,5x + 449,5y$$

z których to równań możemy obliczyć wartości *x* i *y*.

Można również połączyć sposób *Sachse'go* i *Knapp'a*, wtedy będzie:

$$S = 302,5x + 449,5y$$

$$K = 497,5x + 508,5y$$

z których znów znajdziemy *x* i *y*.

Można też i tak postępować: w jednej części roztworu oznacza się całkowitą ilość cukru redukującego = *s*, w drugiej części 100 *mm* rurce przy 20° C oznacza się skrócenie = *α*, wtedy oznaczając przez *g* glukozę, a przez *f* fruktozę, będziemy mieć:

$$\alpha = 0,525g - 0,955f$$

$$s = g + f$$

z kądem znajdziemy:

$$g = (0,955s + \alpha) / 1,455$$

$$f = (0,525s - \alpha) / 1,455$$

Oznaczając w 1%-wym roztworze całą ilość cukru przez Z , skręcenie w 100 mm rurce przez p , dalej przez x ilość glukozy, przez $Z-x$ ilość fruktozy będziemy mieć:

$$p = 53,1x/100 - (Z-x)100/100 \text{ skąd}$$

$$x = Z + p/1,531$$

gdyż dla glukozy $\alpha_D^{15} = 53,1^\circ$, dla lewulozy $\alpha_D^{15} = -100^\circ$.

Jeżeli α oznacza polaryzację roztworu na przyrządzie kołowym, s całkowitą ilość cukru redukującego, oznaczając dalej $\alpha_D l/v = m$, przyczem α_D oznacza właściwą skręcalność fruktozy, $l = 200 \text{ mm}$, $v = 1000$ objętość roztworu, wtedy będzie:

$$g = \alpha + ms/0,106 + m$$

$$\text{i } f = s - g.$$

2. Sacharoza i cukier przemieniony: polaryzuje się dane ciało bez zmiany, następnie drugą próbkę ciała inwertuje się i polaryzuje po inwersyi, jednak w obu razach przy *tej samej* temperaturze; z otrzymanych α i α' znajdziemy ilość cukru trzcinowego Z na następującej podstawie: 26,048 gr. sacharozy w 100^{cc} przy 0^o w rurce 200 mm daje $\alpha = +100^\circ$, a po zupełnej inwersyi tej ilości sacharozy $\alpha' = -42,66^\circ$, przeto całkowite zmniejszenie polaryzacji przy 0^o $\alpha_2 = 142,66^\circ$, a gdy się czyni doświadczenia nie przy 0^o, lecz przy t° , przeto trzeba odczytaną polaryzację zmniejszyć o 0,5 t t. j. na każdy 1^o C zmniejszyć o 0,5^o. Jeżeli α_2 oznacza całkowite zmniejszenie polaryzacji przed i po inwersyi, wtedy ilość cukru trzcinowego będzie:

$$Z = 100 \alpha_2 / 142,66 - 0,5 t^\circ$$

Przykład: przy polaryzacji syropu z cukrem przemienionym otrzymano $\alpha = +14,8^\circ$, a po dokładnej inwersyi $\alpha_1 = -12,7^\circ$; a ponieważ do inwersyi wzięto 26,048/2 = 13,024 gr. w 100^{cc}, a polaryzowano w obu razach w 200 mm i przy 19^o, przeto całkowite zmniejszenie polaryzacji wyniesie $\alpha_2 = 14,8 + 2 \times 12,7 = 40,2^\circ$, zatem ilość cukru trzcinowego będzie:

$$Z = 100 + 40,2 / 142,66 - 0,5 \times 19 = 30,2\%$$

Rzecz się nie zmieni, jeżeli zamiast cukru przemienionego, obok sacharozy występować będzie tylko jeden jego składnik n. p. dekstroza lub sama lewuloza.

Przykład: roztwór sacharozy i glukozy daje przed inwersją w 18^o $\alpha = +71,4^\circ$, po zupełnej inwersyi $\alpha' = +8,4^\circ$;

wtedy całkowite zmniejszenie polaryzacji $\alpha_2 = 71,4 - 2 \times 8,4 = 54,6^\circ$, z kądem:

$$Z = 100 \times 54,6 / 142,66 - 0,5 \times 18 = 40,9\%$$

Zamiast poprzedniego podaje *Tuchschmidt* dokładniejsze wzory:

$$Z = 100 \alpha_2 / 144,16035 - 0,50578 t^\circ$$

a dla przyrządu ze skalą kołową:

$$Z = 21,719 \alpha_2 / 31,31 - 0,11 t^\circ$$

Oznaczając przez P bezpośrednią polaryzację, przez J cukier przemieniony, przez R sacharozę, będzie według *Tuchschmidt'a*:

$$J = 17,21 (R - P) / 44,16 - 0,506 t^\circ \text{ na przyrządzie } \textit{Soleil'a}$$

$$J = 17,21 (R - P) / 9,59 - 0,11 t^\circ \text{ „ „ kołowym.}$$

Jeżeli w 100 gr. roztworu znajduje się R gr. sacharozy i J gr. cukru przemienionego, wtedy z polaryzacji α i α_1 przed i po inwersji wyprowadza *Landolt*:

$$R = \alpha - \alpha_1 / 1,75 = 0,57414 S = 4 S / 7$$

$$J = -0,6015 \alpha - 1,9 \alpha_1 = \alpha - 1,33 R / -0,4$$

$$\text{albo } J = -0,6005 \alpha - 1,8729 \alpha_1$$

gdzie S przedstawia sumę odczytań obu polaryzacji przed i po inwersji $= \alpha_2$ z poprzedniego wzoru.

3. Sacharoza i rafinoza występują często obok siebie i wypada je oznaczać. Oznaczanie z małymi zmianami wykonywa się tak samo, jak mieszanie sacharozy z cukrem przemienionym.

Podług *Creydt'a* sacharozę i rafinozę tak można oznaczyć: ponieważ 26,048 gr. sacharozy (Z) i 16,575 gr. wodnej rafinozy (R) przy 20° przed inwersją dają $P = +100^\circ$, a po inwersji przy 20° (J_{20}) $\alpha = -32^\circ$ i $\alpha = +50,7^\circ$, przeto sumy S wynoszą $\alpha = 132^\circ$ i $\alpha = 49,3^\circ$, a dla 1° pierwotnej polaryzacji $\alpha = 1,32^\circ$ i $\alpha = 0,493^\circ$, przeto dla takich mieszanin mamy:

$$P = Z + 1,57 R$$

$$\text{ i } S = 1,32 Z + 1,57 R \times 0,493$$

$$\text{ z kądem } Z = S - 0,493 P / 0,827 = 0,507 P - J / 0,827$$

$$\text{ i } R = P - Z / 1,57$$

Przy późniejszych badaniach zastąpiono mianownik 0,827 przez 0,831. Według *Landolt'a*, oznaczając α i α' przed i po inwersji będzie przy 20° C :

$$Z = 1,06 \alpha - 2,09 \alpha' / 2,298$$

$$\text{ i } R = 0,425 \alpha + 1,33 \alpha' / 2,298$$

Nieco odmienne liczby są podstawą wzoru *Herzfeld'a*:
26,048 gr. sacharozy przed i po inwersji daje $\alpha = 100^{\circ}$
i $\alpha = -32,66^{\circ}$, a 14,065 gr. bezwodnej lub 16,576 gr. wodnej
rafinozy daje $\alpha = 51,24^{\circ}$ w 20°C , zatem:

$$P = Z + 1,84 R$$

$$J = -0,3266 Z + 0,5124 R \times 1,85 = -0,3266 + 0,949 R$$

z tych wzorów znajdujemy:

$$Z = 0,5124 P - J / 0,8390$$

$$R = P - Z / 1,852 \text{ dla bezwodnej rafinozy.}$$

Gerard-Baumann wyprowadzają wzory odmienne:

$$Z = 0,61073 P - 1,1919 J$$

$$R = 0,5405 (P - J)$$

przyczem *Baumann* posługuje się tablicami dla wartości
 P, J, Z .

Jeżeli polaryzowano nie w 20°C , lecz przy t° , wtedy
obliczamy:

$$J_{20} = J_t + K.S.(20 - t^{\circ})$$

i tę wartość wstawia się w poprzednie wzory. Przy postępo-
waniu według przepisu *Herzfeld'a* zmiana na 1° wynosi:

$$\text{dla sacharozy } K = 0,50 / 100 + 32,66 = 0,00377$$

$$\text{dla rafinozy } K = 0,29 / 157,15 - 80,53 = 0,00378$$

dla wartości $S = 5$ do 134 i $(20 - t) = 1 - 9^{\circ}$ obliczył *Baumann*
tablice. Jeżeli się postępuje nie według *Herzfeld'a*, lecz innym
sposobem to będzie:

$$K = 0,5 / 100 - J$$

gdzie J oznacza lewe skręcenie zinwertowanego całkowitego
ciężaru normalnego.

Przy użyciu sposobu *Herzfeld'a* i nienormalnego ciężaru,
lecz n. p. 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90% tego ciężaru,
wtedy różnica wyniesie:

$$Z_R - P / 0.10, 0.19, 0.25, 0.28, 0.30, 0.29, 0.24, 0.24, 0.11^*)$$

Inwertując cały ciężar normalny w 70°C wody i 10°C HCl
przez 15–20 minutowe ogrzewanie do 50° będzie:

*) Znak Z_R oznacza sacharozę według wzoru rafinozowego.

$$Z_R = 0,5124 P - J / 0,8628$$

a gdy weźmiemy tylko 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90% normalnego ciężaru będzie:

$$Z_R - P / 0,21, 0,36, 0,48, 0,55, 0,57, 0,55, 0,48, 0,36, 0,21$$

Herles wyprowadza ogólny wzór na zasadzie, że równanie

$$P = Z + 1,85 R$$

po inwersyi przyjmujemy postać:

$$P' = (z + 0,005 t) Z + 1,85 R (r + 0,002 t)$$

w którym z i r oznacza polaryzację inwersyjną na każdy 1^0 pierwotnego skręcenia przy 0^0 i t^0 temperaturę. Z tych wzorów znajdziemy:

$$Z = (r + 0,002 t) P - P' / (r - z) - 0,003 t$$

$$\text{ i } R = P - Z / 1,85$$

Jeżeli w 20^0 dla sacharozy przed inwersją $\alpha = 100^0$ i po inwersyi $\alpha = -32,66^0$, a dla rafinozy po inwersyi $\alpha = 51,29^0$, wtedy dla $t = 0^0$ będzie $z = -0,4266$ i $r = 0,4724$, więc

$$Z = (0,4724 + 0,002 t) P - P' / 0,899 - 0,003 t^0$$

a przy $t^0 = 20^0$ będzie:

$$Z = 0,5124 P - P' / 0,839$$

wzór identyczny z wzorem *Herzfeld'a*, poprzednio wyprowadzonym.

Jeżeli roztwory klarowano za pomocą azotanu ołowiu, wtedy $r = -0,4350$ zatem jeszcze będzie:

$$Z = (0,4724 + 0,002 t) P - P' / 0,9074 - 0,003 t$$

a przy $t = 20^0$ C ostatecznie:

$$Z = 0,5124 P - P' / 0,8474$$

Skręcenie P' po inwersyi można skontrolować ilością wydzielanej miedzi; według *Baumann'a*, jeżeli x oznacza procent sacharozy, y procent bezwodnej rafinozy w mieszaninie, to po inwersyi będzie:

$$P' = -0,3266 x + 0,9401 y$$

Operując według *Herzfeld'a* z 0,1628 gr. ciała będzie:

$$Cu = 0,1628 F_1 x / 100 + 0,1628 F_2 y / 100$$

z kądem ilość badanych cukrów wyniesie:

$$x = 582,98 Cu - P F_2 / 0,9491 F_1 + 0,3266 F_2$$

$$y = 1,154 P_1 + 0,344 x$$

Współczynniki F_1 i F_2 wyprowadzają się z mieszanin oznaczonego składu.

W praktyce najczęściej używa się sposobu *Herzfeld'a* do oznaczania sacharozy i rafinozy obok siebie. Podstawa sposobu jego jest następująca: 26,048 gr. sacharozy w 100°C w 200 mm i przy 20° daje przed inwersją $\alpha=100^\circ$, a po inwersji w 20°C $\alpha_1=-32,66^\circ$; a zaś 26,048 gr. bezwodnej rafinozy w tych samych warunkach daje $\alpha=185,2^\circ$ i $\alpha_1=94,9^\circ$. Na podstawie tych danych znajdziemy ilość sacharozy:

$$Z=0,5124\alpha - \alpha_1 / 0,8390$$

gdzie α oznacza polaryzację ciała przed inwersją, α_1 podwojoną (13,024) polaryzację po inwersji. Wzór ten jest ważnym tylko dla $t=20^\circ$.

Do wzoru tego, oznaczając przez R rafinozę, dochodzimy tak:

$$\alpha = Z + 1,852 R$$

$$\alpha_1 = -0,3266 Z + 0,949 R$$

Dla wyrugowania R pomnożmy wzór pierwszy przez $0,949/1,852=0,5124$, wtedy otrzymamy:

$$0,5124\alpha = 0,5124 Z + 0,5124 \times 1,852 R$$

$$\text{albo } 0,5124\alpha = 0,5124 Z + 0,949 R$$

odejmując wzór drugi będzie:

$$0,5124 Z - \alpha' = 0,8390 Z$$

$$\text{z kądem } Z = 0,5124\alpha - \alpha_1 / 0,8390$$

Również z wzoru pierwszego wyprowadzamy:

$$R = \alpha + Z / 1,852$$

Przykład: ostatni produkt rafinerijny przy sposobie strontocyanitowym polaryzuje w 20°C przed inwersją $\alpha=94,5^\circ$, a po inwersji w 20°C $\alpha'=-13,8^\circ$; zatem sacharozy będzie:

$$Z = 0,5124 \times 94,5 + 2 \times 13,8 / 0,839 = 90,6\%$$

4. Sacharoza, rafinoza i cukier przemieniony dadzą się oznaczyć na następnej podstawie, według wzorów *Wortmann'a*: P oznacza bezpośrednią polaryzację, P' polaryzację po inwersji (26,048 gr.) w 20° , $N = \text{Cu.47}/q$ oznacza ilość cukru przemienionego, oddzielnie oznaczoną przy użyciu ilości ciała q i przy współczynniku 47, wziętym z tablicy *Meissl'a*; jeżeli dla 26,048 gr. cukru przemienionego lewe skręcenie $= -31,03^\circ$,

wtedy współczynnik skręcalności tego cukru = 0,3103; wtedy mamy:

$$P = Z + 1,85 R - 0,3103 N$$

$$P' = -0,3266 Z + 0,9598 R - 0,3103 N$$

Z równań tych otrzymujemy:

$$Z = (0,9598 P - 1,85 P' - 0,277 N) / 1,5648 \text{ sacharozy}$$

$$\text{ i } R = (P - Z + 0,3103 N) / 1,85 \text{ rafinozy.}$$

Skръcenie $P - 1,85 R$, sprawione przez sacharozę i rafinozę służy do obliczenia współczynnika *Meissl'a*, a tem samem do oznaczenia wartości J dla cukru przemienionego; jeżeli zatem do powyższych wzorów wstawimy, zamiast N , wartość J , otrzymamy również wartości na Z i R .

Według *E. Meissl'a* ilość cukru przemienionego J w p gramach ciała z ilości otrzymanej Cu , przy współczynniku F , zależnym od stosunku sacharozy S do J wyraża się wzorem:

$$J = \frac{Cu \cdot F}{p}$$

Dla zmian współczynnika F obliczył *Meissl* tablicę:

S	J	miligramy cukru przemienionego								
		245	225	200	175	150	125	100	75	50
90	10	56.2	55.1	54.1	53.6	53.1	52.6	52.1	51.6	51.2
91	9	56.2	55.1	54.1	53.6	52.6	52.1	51.6	51.2	50.7
92	8	56.2	54.6	53.6	53.1	52.1	51.6	51.2	50.7	50.3
93	7	55.7	54.1	53.6	53.1	52.1	51.2	50.7	50.3	49.8
94	6	55.7	54.1	53.1	52.6	51.6	50.7	50.3	49.8	48.9
95	5	55.7	53.6	52.6	52.1	51.2	50.3	49.4	48.9	48.5
96	4			52.1	51.2	50.7	49.8	48.9	47.7	46.9
97	3			50.7	50.3	49.8	48.9	47.7	46.2	45.1
98	2			49.9	48.9	48.5	47.3	45.8	43.3	40.0
99	1			47.7	47.3	46.5	45.1	43.3	41.2	38.1

Przykład: 26,048 gr. mączki rozpuszczono w 100^{cc}, i polaryzacją otrzymano 84,6% sacharozy; przy oznaczaniu cukru przemienionego otrzymano $Cu = 290$ mgr.; co odpowiada $=290/2=145$ mgr. $=4,30\%$ cukru przemienionego bez poprawki. Z poprawką, ponieważ $84,6/4,30=95/5$, i $Cu=0,290$, $p=3,256$ i $F=51,2$ będzie:

$$J=0,290 \times 51,2/3,256=4,56\% \text{ c. przemienionego.}$$

5. Sacharoza, glukoza i fruktoza. Jeżeli według *Mategczek'a* P' oznacza polaryzację mieszaniny, P_2 polaryzację glukozy i fruktozy razem, R, G, F ilość sacharozy, glukozy i fruktozy, M i N ilość cukrów redukujących przed i po inwersyi, J ilość cukru przemienionego, powstającego z sacharozy, r, g, f właściwą skręcalność sacharozy, glukozy i fruktozy, wreszcie α, β, γ ilość gramów tych cukrów, dających skręcenie $\pm 1^\circ$, to ponieważ 100 cz. sacharozy daje 105,263 cz. cukru przemienionego, będziemy mieć:

$$J=N-M=1,05263 R$$

$$\text{więc } R=N-M/1,05263$$

Polaryzacja sacharozy będzie:

$$R=\alpha r, \text{ więc } r=R/\alpha=N-M/1,05263 \alpha$$

Polaryzacja glukozy razem z fruktozą wyniesie:

$$P_2=P_1-r=P_1-(N-M)/1,05263 \alpha$$

Z tego znów otrzymamy:

$$G=Z\beta-\gamma\beta P_2/\beta+\gamma$$

$$F=Z\gamma+\beta\gamma P_2/\beta+\gamma$$

Wiechmann oznacza przez R, G, F ilość sacharozy, glukozy i fruktozy, przez, r, g, f $1/100$ właściwej skręcalności tych cukrów, wtedy w rurce 100 mm w 20° na przyrządzie kołowym oznaczona polaryzacja p roztworu, który zawiera 10 gr. ciała w 100^{cc} będzie:

$$p=Rr+Gg-Ff$$

Oznaczywszy dalej zdolność reducyjną pierwotnego i zinwertowanego roztworu, przeliczając rezultaty na sacharozę i biorąc ich różnicę, da nam wynik rzeczywistą ilość R sacharozy. Powiększając zaś pierwszy rezultat o $1/20$ otrzymamy pierwotną całkowitą zawartość b cukru redukującego, a ponieważ R już znamy, a zaś $b=G+F$ przeto z równania poprzedniego znajdziemy:

$$G=(p+Ff-rR)/g$$

$$F=b-G=b g-p-Rr/f+g$$

Tablica F. Allihn'a

do oznaczania sposobem wagowym dekstrozy $C_6H_{12}O_6$ z odpowiedniej ilości Cu, otrzymanej po zredukowaniu Cu_2O wydzielonego przez dekstrozę; liczby obu kolumn podane są w miligramach p. str. 191.

Cu	$C_6H_{12}O_6$	Cu	$C_6H_{12}O_6$	Cu	$C_6H_{12}O_6$	Cu	$C_6H_{12}O_6$	Cu	$C_6H_{12}O_6$	Cu	$C_6H_{12}O_6$
10	6.1	40	20.9	70	35.8	100	50.9	130	66.2	160	81.7
11	6.6	41	21.4	71	36.3	101	51.4	131	66.7	161	82.2
12	7.1	42	21.9	72	36.8	102	51.9	132	67.2	162	82.7
13	7.6	43	22.4	73	37.3	103	52.4	133	67.7	163	83.3
14	8.1	44	22.9	74	37.8	104	52.9	134	68.2	164	83.8
15	8.6	45	23.4	75	38.3	105	53.5	135	68.8	165	84.3
16	9.0	46	23.9	76	38.8	106	54.0	136	69.3	166	84.8
17	9.5	47	24.4	77	39.3	107	54.5	137	69.8	167	85.3
18	10.0	48	24.9	78	39.8	108	55.0	138	70.3	168	85.9
19	10.5	49	25.4	79	40.3	109	55.5	139	70.8	169	86.4
20	11.0	50	25.9	80	40.8	110	56.0	140	71.3	170	86.9
21	11.5	51	26.4	81	41.3	111	56.5	141	71.8	171	87.4
22	12.0	52	26.9	82	41.8	112	57.0	142	72.3	172	87.9
23	12.5	53	27.4	83	42.3	113	57.5	143	72.9	173	88.5
24	13.0	54	27.9	84	42.8	114	58.0	144	73.4	174	89.0
25	13.5	55	28.4	85	43.4	115	58.6	145	73.9	175	89.5
26	14.0	56	28.8	86	43.9	116	59.1	146	74.4	176	90.0
27	14.5	57	29.3	87	44.4	117	59.6	147	74.9	177	90.5
28	15.0	58	29.8	88	44.9	118	60.1	148	75.5	178	91.1
29	15.5	59	30.3	89	45.4	119	60.6	149	76.0	179	91.6
30	16.0	60	30.8	90	45.9	120	61.1	150	76.5	180	92.1
31	16.5	61	31.3	91	46.4	121	61.6	151	77.0	181	92.6
32	17.0	62	31.8	92	46.9	122	62.1	152	77.5	182	93.1
33	17.5	63	32.3	93	47.4	123	62.6	153	78.1	183	93.7
34	18.0	64	32.8	94	47.9	124	63.1	154	78.6	184	94.2
35	18.5	65	33.3	95	48.4	125	63.7	155	79.1	185	94.7
36	18.9	66	33.8	96	48.9	126	64.2	156	79.6	186	95.2
37	19.4	67	34.3	97	49.4	127	64.7	157	80.1	187	95.7
38	19.9	68	34.8	98	49.9	128	65.2	158	80.7	188	96.3
39	20.4	69	35.3	99	50.4	129	65.7	159	81.2	189	96.8

Cu	$C_6H_{12}O_6$	Cu	$C_6H_{12}O_6$	Cu	$C_6H_{12}O_6$	Cu	$C_6H_{12}O_6$	Cu	$C_6H_{12}O_6$	Cu	$C_6H_{12}O_6$
220	113·2	261	135·1	302	157·6	343	180·4	384	203·7	424	226·9
221	113·7	262	135·7	303	158·2	344	180·9	385	204·3	425	227·5
222	114·3	263	136·2	304	158·7	345	181·5	386	204·8	426	228·0
223	114·8	264	136·8	305	159·3	346	182·1	387	205·4	427	228·6
224	115·3	265	137·3	306	159·8	347	182·6	388	206·0	428	229·2
225	115·9	266	137·8	307	160·4	348	183·2	389	206·5	429	229·8
226	116·4	267	138·4	308	160·9	349	183·7	390	207·1	430	230·4
227	116·9	268	138·9	309	161·5	350	184·3	391	207·7	431	231·0
228	117·4	269	139·5	310	162·0	351	184·9	392	208·3	432	231·6
229	118·0	270	140·0	311	162·6	352	185·4	393	208·8	433	232·2
230	118·5	271	140·6	312	163·1	353	186·0	394	209·4	434	232·8
231	119·0	272	141·1	313	163·7	354	186·6	395	210·0	435	233·4
232	119·6	273	141·7	314	164·2	355	187·2	396	210·6	436	233·9
233	120·1	274	142·2	315	164·8	356	187·7	397	211·2	437	234·5
234	120·7	275	142·8	316	165·3	357	188·3	398	211·7	438	235·1
235	121·2	276	143·3	317	165·9	358	188·9	399	212·3	439	235·7
236	121·7	277	143·9	318	166·4	359	189·4	400	212·9	440	236·3
237	122·3	278	144·4	319	167·0	360	190·0	401	213·5	441	236·9
238	122·8	279	145·0	320	167·5	361	190·6	402	214·1	442	237·5
239	123·4	280	145·5	321	168·1	362	191·1	403	214·6	443	238·1
240	123·9	281	146·1	322	168·6	363	191·7	404	215·2	444	238·7
241	124·4	282	146·6	323	169·2	364	192·3	405	215·8	445	239·3
242	125·0	283	147·2	324	169·7	365	192·9	406	216·4	446	239·8
243	125·5	284	147·7	325	170·3	366	193·4	407	217·0	447	240·4
244	126·0	285	148·3	326	170·9	367	194·0	408	217·5	448	241·0
245	126·6	286	148·8	327	171·4	368	194·6	409	218·1	449	241·6
246	127·1	287	149·4	328	172·0	369	195·1	410	218·7	450	242·2
247	127·6	288	149·9	329	172·5	370	195·7	411	219·3	451	242·8
248	128·1	289	150·5	330	173·1	371	196·3	412	219·9	452	243·4
249	128·7	290	151·0	331	173·7	372	196·8	413	220·4	453	244·0
250	129·2	291	151·6	332	174·2	373	197·4	414	221·0	454	244·6
251	129·7	292	152·1	333	174·8	374	198·0	415	221·6	455	245·2
252	130·3	293	152·7	334	175·3	375	198·6	416	222·2	456	245·7
253	130·8	294	153·2	335	175·9	376	199·1	417	222·8	457	246·3
254	131·4	295	153·8	336	176·5	377	199·7	418	223·3	458	246·9
255	131·9	296	154·3	337	177·0	378	200·3	419	223·9	459	247·5
256	132·4	297	154·9	338	177·6	379	200·8	420	224·5	460	248·1
257	133·0	298	155·4	339	178·1	380	201·4	421	225·1	461	248·7
258	133·5	299	156·0	340	178·7	381	202·0	422	225·7	462	249·3
259	134·1	300	156·5	341	179·3	382	202·5	423	226·3	463	249·9
260	134·6	301	157·1	342	179·8	383	203·1				

Tablica E. Meissl'a

do obliczania z ilości mgr. Cu ilości mgr. cukru przemienionego J przy 15 minutowym gotowaniu p. str. 191.

Cu	J	Cu	J	Cu	J	Cu	J	Cu	J	Cu	J	Cu	J
90	46-9	139	72-9	188	99-5	237	127-2	286	155-5	335	184-7	383	214-3
91	47-4	140	73-5	189	100-1	238	127-8	287	156-1	336	185-4	384	214-9
92	47-9	141	74-0	190	100-6	239	128-3	288	156-7	337	186-0	385	215-5
93	48-4	142	74-5	191	101-2	240	128-9	289	157-2	338	186-6	386	216-1
94	48-9	143	75-1	192	101-7	241	129-5	290	157-8	339	187-2	387	216-8
95	49-5	144	75-6	193	102-3	242	130-0	291	158-4	340	187-8	388	217-4
96	50-0	145	76-1	194	102-9	243	130-6	292	159-0	341	188-4	389	218-0
97	50-5	146	76-7	195	103-4	244	131-2	293	159-6	342	189-0	390	218-7
98	51-1	147	77-2	196	104-0	245	131-8	294	160-2	343	189-6	391	219-3
99	51-6	148	77-8	197	104-6	246	132-3	295	160-8	344	190-2	392	219-9
100	52-1	149	78-3	198	105-1	247	132-9	296	161-4	345	190-8	393	220-5
101	52-7	150	78-9	199	105-7	248	133-5	297	162-0	346	191-4	394	221-2
102	53-2	151	79-4	200	106-3	249	134-1	298	162-6	347	192-0	395	221-8
103	53-7	152	80-0	201	106-8	250	134-6	299	163-2	348	192-6	396	222-4
104	54-3	153	80-5	202	107-4	251	135-2	300	163-8	349	193-2	397	223-1
105	54-8	154	81-0	203	107-9	252	135-8	301	164-4	350	193-8	398	223-7
106	55-3	155	81-6	204	108-5	253	136-3	302	165-0	351	194-4	399	224-3
107	55-9	156	82-1	205	109-1	254	136-9	303	165-6	352	195-0	400	224-9
108	56-4	157	82-7	206	109-6	255	137-5	304	166-2	353	195-6	401	225-7
109	56-9	158	83-2	207	110-2	256	138-1	305	166-8	354	196-2	402	226-4
110	57-5	159	83-8	208	110-8	257	138-6	306	167-3	355	196-8	403	227-1
111	58-0	160	84-3	209	111-3	258	139-2	307	167-9	356	197-4	404	227-8
112	58-5	161	84-8	210	111-9	259	139-8	308	168-5	357	198-0	405	228-6
113	59-1	162	85-4	211	112-5	260	140-4	309	169-1	358	198-6	406	229-3
114	59-6	163	85-9	212	113-0	261	140-9	310	169-7	359	199-2	407	230-0
115	60-1	164	86-5	213	113-6	262	141-5	311	170-3	360	199-8	408	230-7
116	60-7	165	87-0	214	114-2	263	142-1	312	170-9	361	200-4	409	231-4
117	61-2	166	87-6	215	114-7	264	142-7	313	171-5	362	201-0	410	232-1
118	61-7	167	88-1	216	115-3	265	143-2	314	172-1	363	201-7	411	232-8
119	62-3	168	88-6	217	115-8	266	143-8	315	172-7	364	202-3	412	233-5
120	62-8	169	89-2	218	116-4	267	144-4	316	173-3	365	203-0	413	234-3
121	63-3	170	89-7	219	117-0	268	144-9	317	173-9	366	203-6	414	235-0
122	63-9	171	90-3	220	117-5	269	145-5	318	174-5	367	204-2	415	235-7
123	64-4	172	90-8	221	118-1	270	146-1	319	175-1	368	204-8	416	236-4
124	64-9	173	91-4	222	118-7	271	146-7	320	175-6	369	205-5	417	237-1
125	65-5	174	91-9	223	119-2	272	147-2	321	176-2	370	206-1	418	237-8
126	66-0	175	92-4	224	119-8	273	147-8	322	176-8	371	206-7	419	238-5
127	66-5	176	93-0	225	120-4	274	148-4	323	177-4	372	207-3	420	239-2
128	67-1	177	93-5	226	120-9	275	149-0	324	178-0	373	208-0	421	239-9
129	67-6	178	94-1	227	121-5	276	149-5	325	178-6	374	208-6	422	240-6
130	68-1	179	94-6	228	122-1	277	150-1	326	179-2	375	209-2	423	241-3
131	68-7	180	95-2	229	122-6	278	150-7	327	179-8	376	209-9	424	242-0
132	69-2	181	95-7	230	123-2	279	151-3	328	180-4	377	210-5	425	242-7
133	69-7	182	96-2	231	123-8	280	151-9	329	181-0	378	211-1	426	243-4
134	70-3	183	96-8	232	124-3	281	152-5	330	181-6	379	211-7	427	244-1
135	70-8	184	97-3	233	124-9	282	153-1	331	182-2	380	212-4	428	244-9
136	71-3	185	97-8	234	125-5	283	153-7	332	182-8	381	213-0	429	245-6
137	71-9	186	98-4	235	126-0	284	154-3	333	183-5	382	213-6	430	246-3
138	72-4	187	99-0	236	126-6	285	154-9	334	184-1				

Tablica E. Wein'a

do oznaczania maltozy p. str. 192.

Cu	M	Cu	M	Cu	M	Cu	M	Cu	M	Cu	M	Cu	M
30	25·3	69	59·2	108	93·7	147	128·7	186	163·6	225	198·4	264	233·4
31	26·1	70	60·1	109	94·6	148	129·6	187	164·5	226	199·3	265	234·3
32	27·0	71	61·0	110	95·5	149	130·5	188	165·4	227	200·2	266	235·2
33	27·9	72	61·8	111	96·4	150	131·4	189	166·3	228	201·1	267	236·1
34	28·7	73	62·7	112	97·3	151	132·3	190	167·2	229	202·0	268	237·0
35	29·6	74	63·6	113	98·1	152	133·2	191	168·1	230	202·9	269	237·9
36	30·5	75	64·5	114	99·0	153	134·1	192	169·0	231	203·8	270	238·8
37	31·3	76	65·4	115	99·9	154	135·0	193	169·8	232	204·7	271	239·7
38	32·2	77	66·2	116	100·8	155	135·9	194	170·7	233	205·6	272	240·6
39	33·1	78	67·1	117	101·7	156	136·8	195	171·6	234	206·5	273	241·5
40	33·9	79	68·0	118	102·6	157	137·7	196	172·5	235	207·4	274	242·4
41	34·8	80	68·9	119	103·5	158	138·6	197	173·4	236	208·3	275	243·3
42	35·7	81	69·7	120	104·4	159	139·5	198	174·3	237	209·1	276	244·2
43	36·5	82	70·6	121	105·3	160	140·4	199	175·2	238	210·0	277	245·1
44	37·4	83	71·5	122	106·2	161	141·6	200	176·1	239	210·9	278	246·0
45	38·3	84	72·4	123	107·1	162	142·2	201	177·0	240	211·8	279	246·9
46	39·1	85	73·2	124	108·0	163	143·1	202	177·9	241	212·7	280	247·8
47	40·0	86	74·1	125	108·9	164	144·0	203	178·7	242	213·6	281	248·7
48	40·9	87	75·0	126	109·8	165	144·9	204	179·6	243	214·5	282	249·6
49	41·8	88	75·9	127	110·7	166	145·8	205	180·5	244	215·4	283	250·4
50	42·6	89	76·8	128	111·6	167	146·7	206	181·4	245	216·3	284	251·3
51	43·5	90	77·7	129	112·5	168	147·6	207	182·3	246	217·2	285	252·2
52	44·4	91	78·6	130	113·4	169	148·5	208	183·2	247	218·1	286	253·1
53	45·2	92	79·5	131	114·3	170	149·4	209	184·1	248	219·0	287	254·0
54	46·1	93	80·3	132	115·2	171	150·3	210	185·0	249	219·9	288	254·9
55	47·0	94	81·2	133	116·1	172	151·2	211	185·9	250	220·8	289	255·8
56	47·8	95	82·1	134	117·0	173	152·0	212	186·8	251	221·7	290	256·6
57	48·7	96	83·0	135	117·9	174	152·9	213	187·7	252	222·6	291	257·5
58	49·6	97	83·9	136	118·8	175	153·8	214	188·6	253	223·5	292	258·4
59	50·4	98	84·8	137	119·7	176	154·7	215	189·5	254	224·4	293	259·3
60	51·3	99	85·7	138	120·6	177	155·6	216	190·4	255	225·3	294	260·2
61	52·2	100	86·6	139	121·5	178	156·5	217	191·2	256	226·2	295	261·1
62	53·1	101	87·5	140	122·4	179	157·4	218	192·1	257	227·1	296	262·0
63	53·9	102	88·4	141	123·3	180	158·3	219	193·0	258	228·0	297	262·8
64	54·8	103	89·2	142	124·2	181	159·2	220	193·9	259	228·9	298	263·7
65	55·7	104	90·1	143	125·1	182	160·1	221	194·8	260	229·8	299	264·6
66	56·6	105	91·0	144	126·0	183	160·9	222	195·7	261	230·7	300	265·5
67	57·4	106	91·9	145	126·9	184	161·8	223	196·6	262	231·6		
68	58·3	107	92·8	146	127·8	185	162·7	224	197·5	263	232·5		

Tablica Fr. Soxhle'ta

dla oznaczania laktozy p. str. 192.

Cu	L	Cu	L	Cu	L	Cu	L	Cu	L	Cu	L	Cu	L
100	71·6	143	103·5	186	136·2	229	168·6	272	201·9	315	236·1	358	270·4
101	72·4	144	104·3	187	137·0	230	169·4	273	202·7	316	236·8	359	271·2
102	73·1	145	105·1	188	137·7	231	170·1	274	203·5	317	237·6	360	272·1
103	73·8	146	105·8	189	138·5	232	170·9	275	204·3	318	238·4	361	272·9
104	74·6	147	106·6	190	139·3	233	171·6	276	205·1	319	239·2	362	273·7
105	75·3	148	107·3	191	140·0	234	172·4	277	205·9	320	240·0	363	274·5
106	76·1	149	108·1	192	140·8	235	173·1	278	206·7	321	240·7	364	275·3
107	76·8	150	108·8	193	141·6	236	173·9	279	207·5	322	241·5	365	276·2
108	77·6	151	109·6	194	142·3	237	174·6	280	208·3	323	242·3	366	277·1
109	78·3	152	110·3	195	143·1	238	175·4	281	209·1	324	243·1	367	277·9
110	79·0	153	111·1	196	143·9	239	176·2	282	209·9	325	243·9	368	278·8
111	79·8	154	111·9	197	144·6	240	176·9	283	210·7	326	244·6	369	279·6
112	80·5	155	112·6	198	145·4	241	177·7	284	211·5	327	245·4	370	280·5
113	81·3	156	113·4	199	146·2	242	178·5	285	212·3	328	246·2	371	281·4
114	82·0	157	114·1	200	146·9	243	179·3	286	213·1	329	247·0	372	282·2
115	82·7	158	114·9	201	147·7	244	180·1	287	213·9	330	247·7	373	283·1
116	83·5	159	115·6	202	148·5	245	180·8	288	214·7	331	248·5	374	283·9
117	84·2	160	116·4	203	149·2	246	181·6	289	215·5	332	249·2	375	284·8
118	85·0	161	117·1	204	150·0	247	182·4	290	216·3	333	250·0	376	285·7
119	85·7	162	117·9	205	150·7	248	183·2	291	217·1	334	250·8	377	286·5
120	86·4	163	118·6	206	151·5	249	184·0	292	217·9	335	251·6	378	287·4
121	87·2	164	119·4	207	152·2	250	184·8	293	218·7	336	252·5	379	288·2
122	87·9	165	120·2	208	153·0	251	185·5	294	219·5	337	253·3	380	289·1
123	88·7	166	120·9	209	153·7	252	186·3	295	220·3	338	254·1	381	289·9
124	89·4	167	121·7	210	154·5	253	187·1	296	221·1	339	254·9	382	290·8
125	90·1	168	122·4	211	155·2	254	187·9	297	221·9	340	255·7	383	291·7
126	90·9	169	123·2	212	156·0	255	188·7	298	222·7	341	256·5	384	292·5
127	91·6	170	123·9	213	156·7	256	189·4	299	223·5	342	257·4	385	293·4
128	92·4	171	124·7	214	157·5	257	190·2	300	224·4	343	258·2	386	294·2
129	93·1	172	125·5	215	158·2	258	191·0	301	225·2	344	259·0	387	295·1
130	93·8	173	126·2	216	159·0	259	191·8	302	225·9	345	259·8	388	296·0
131	94·6	174	127·0	217	159·7	260	192·5	303	226·7	346	260·6	389	296·8
132	95·3	175	127·8	218	160·4	261	193·3	304	227·5	347	261·4	390	297·7
133	96·1	176	128·5	219	161·2	262	194·1	305	228·3	348	262·3	391	298·5
134	96·9	177	129·3	220	161·9	263	194·9	306	229·1	349	263·1	392	299·4
135	97·6	178	130·1	221	162·7	264	195·7	307	229·8	350	263·9	393	300·3
136	98·3	179	130·8	222	163·4	265	196·4	308	230·6	351	264·7	394	301·1
137	99·1	180	131·6	223	164·2	266	187·2	309	231·4	352	265·5	395	302·0
138	99·8	181	132·4	224	164·9	267	198·0	810	232·2	353	266·3	396	302·8
139	100·5	182	133·1	225	165·7	268	198·8	311	232·9	354	267·2	397	303·7
140	101·3	183	133·9	226	166·4	269	199·5	312	233·7	355	268·0	398	304·6
141	102·0	184	134·7	227	167·2	270	200·3	313	234·5	356	268·8	399	305·4
142	102·8	185	135·4	228	167·9	271	201·1	314	235·3	357	269·6	400	306·3

SPIS RZECZY.

	Str.		Str.
Allihna plyn	180	Floroglucynowy sposób . . .	38
„ sposób	191	Fukoza	32
„ tablica	203	Galaktoza	168
Araban	33	Glukoza .40, 166, 186, 193, 200	
Arabinozy	23	Haenscha przyrzad	148
Barfoeda plyn	181	Herzfelda sposób	189
Bartha sposób	183	„ tablica	201
Biota przyrzad	127	Hydrazony	4
Budowa monoz	6	Hydroliza maltozy	103
Charakterystyka monoz . . .	3	Ilość optycznych izomerów .	12
„ pentoz	19	Inwersya cukrów	175
Chemiczne własności dekstrozy	48	„ sacharozoy	78
„ „ laktozy	122	Izomaltoza	110, 171
„ „ lewulozy	60	Izoramnoza	32
„ „ maltozy	102	Kjeldahla plyn	180
„ „ rafinozy	91	„ sposób	185
„ „ sacharozoy	75	Knappa plyn	180
Chinowoza	32	Ksylan	34
Ciała racemiczne	15	Ksyloza	26
Ciśnienie osmotyczne	67	Laktoza	117, 173
Cukry	1	Laurenta przyrzad	142
Dekstrozy fermentacya	51	Lehmanna sposób	192
„ synteza	42	„ tablica	204
„ wzór	42	Lewuloza 55, 168, 186, 193, 200	
Dekstryny oznaczanie	168	Lippicha przyrzad	152
Dializa sacharozoy	67	Lyksoza	28
Fehlinga plyn	177	Łamliwość światła	71
Fenylhydrazynowy sposób . . .	35	Maltoza	94, 106, 171, 186
Fermentacya cukrów	18	Meissla sposób	191
„ izomaltozy	116	„ tablica	205
„ laktozy	124	Mitscherlicha przyrzad	127
„ lewulozy	62	Optyczne oznaczanie	126
„ maltozy	104	Osta plyn	180
„ sacharozoy	81	Ozaminy	5

	Str.		Str.
Ozazony	4	Rozbudowa cukrów	8
Oznaczenie cukru przemienio- nego . 169, 186, 193, 198		Rurki polaryzacyjne	159
Oznaczenie dekstrozy 166, 186, 193, 200		Sacharoza 63, 83, 170, 186, 193, 195, 198, 200	
„ dekstryny	168	Sachse płyn	181
„ galaktozy	168	Scheiblera przyrząd	138
„ glukozy 166, 186, 193, 200		Schmidta przyrząd	148
„ izomaltozy	171	Schoorla sposób	181
„ laktozy	173	Składanie cukrów	8
„ lewulozy 168, 186, 193, 200		Skręcalność światła	14, 72
„ maltozy	171, 186	Soldaini płyn	179
„ pentozanów	35	Soleila przyrząd	132
„ rafinozy 172, 186, 195, 198		Soxhleta płyn	177
„ sacharozy 170, 186, 193, 195, 198, 200		„ sposób	192
Parkesa sposób	193	„ tablica	207
Pentozany	33	Sposób Allihna	191
Petersa przyrząd	153	„ Bartha	183
Płyn Allihna	180	„ Herzfelda	189
„ Barfoeda	181	„ Kjeldahla	185
„ Fehlinga	177	„ Lehmana	192
„ Kjeldahla	180	„ Meissla	191
„ Knappa	180	„ Schoorla	181
„ Osta	180	„ Soxhleta	192
„ Sachse	181	„ Stolle	183
„ Soldaini	179	„ Weina	192
„ Soxhleta	177	Stereochemia monoz	10
Polaryzacyjne przyrządy	127	Stolle sposób	183
„ rurki	159	Tablica Allihna	202
Porównanie skal	165	„ Herzfelda	201
Prężność pary	69	„ Lehmana	204
Rafinoza 87, 172, 186, 195, 198		„ Meissla	205
Ramnoza	29	„ Soxhleta	207
Riboza	27	„ Weina	206
Robiquet'a przyrząd	141	Ventzke przyrząd	135
		Weina sposób	192
		„ tablica	206
		Wilda przyrząd	154
		Źródła światła	162

Ważniejsze omyłki:

str. 105. w. 16. z dołu p. b. maltoglukaz
str. 192. w. 12. z góry p. b. Soxhleta