

# CHEMIK POLSKI

CZASOPISMO

POŚWIĘCONE WSZYSTKIM GAŁĘZIOM CHEMII  
TEORETYCZNEJ I STOSOWANEJ

Nr 19.

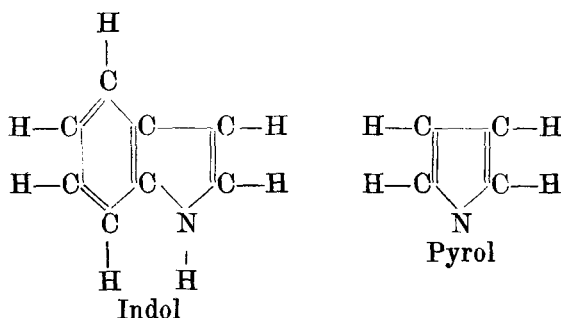
3 października 1909.

Rok IX.

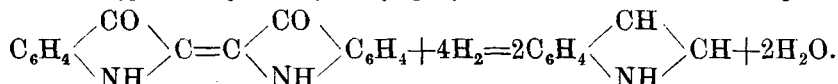
## Indygo i Tioindygo pochodne.

Przez H. Drozdowskiego.

Wszystkie barwniki grupy indygowej, której głównym przedstawicielem jest niebieskie indygo są pochodnymi indolu, który swoją budową i własnościami zbliżony jest do pyrolu<sup>1)</sup>.



Indol najpierw był otrzymany przy redukowaniu niebieskiego indyga



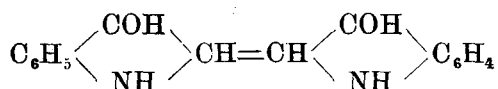
następnie Nencki otrzymał indol przy rozkładaniu się białkowych produktów i topieniu takowych z potasem. Syntetycznie otrzymują jak najróżnorodniejszymi sposobami i metody te są publikowane przez różne prace naukowe lub patenty, udzielone na takowe. Najważniejszym zatem produktem, pochodnym indolu jest niebieskie indygo prawie jedyne mające wielkie znaczenie w przemyśle farbiarskim.

Jak wiadomo, niebieskie indygo znajduje się w postaci glukozydów w różnych roślinach indygofera, z których otrzymuje się przy fermentacji wodnych wyciągów; formujący się przy tej reakcji cukier działa na nie-

<sup>1)</sup> B. B. 15, 785. B. B. 7, 1593. Journf. pr. Ch. 17, p. 98.



bieskie indygo i przeprowadza takowe w stan rozpuszczalny, w tak zwane białe indygo

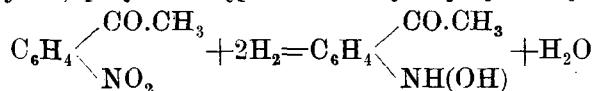


które przez następne utlenianie na powietrzu osadza się z różnemi domieszkami i znajduje w handlu jako surowe indygo. Procentowa zawartość takiego indyga jest od 20—90% i zawiera oprócz niebieskiego indyga jeszcze inne niezupełnie zbadane ciała, jako czerwone indygo, brązowe, żółte i klej indygowy.

Dla otrzymania z takiego indyga czysto niebieskiego indyga najlepiej jest przeprowadzić takowe środkami redukującymi w stan rozpuszczalny, a następnie przy pomocy powietrza utleniać otrzymany roztwór i ekstrahować utworzone niebieskie indygo za pomocą aniliny, nitrobenzolu, chloroformu, fenolu, parafiny i innych środków rozpuszczających takowe, z których niebieskie indygo krystalizuje w czystym stanie.

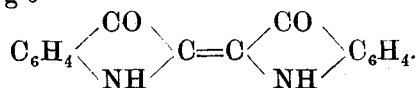
Ilość rocznego zapotrzebowania 100%-go indyga była np. w roku 1900 od pięciu do sześciu milionów kilogramów i przyjąwszy, że jeden kilogram kosztuje około 5 rubli, otrzymamy bardzo poważną sumę, bo około 30 milionów rubli, na którą przemysł farbiarski zużywa rocznie indyga i dla tego też była zwrócona uwaga na ten tak ważny produkt, zależny od cudzoziemskiej kultury tej zagranicznej rośliny. Dążeniem przemysłu chemicznego było sztuczne otrzymanie tego ważnego farbiarskiego materiału, lub czynnika, co też i bardzo wielu chemikom się udało syntetycznie otrzymać i sposoby te prawie wyrugowały naturalny sposób wytwarzania indyga, szczególnie po otrzymaniu sztucznej alizaryny, która tak szybko zamieniła naturalny krap.

W roku 1870 A. Emerling i C. Engler<sup>1)</sup> pierwsi otrzymali syntetycznie sztuczne indygo nagrzewając orto-nitroacetofenon z ługiem sodowym i cynkowym pyłem, przytem najpierw tworzy się hydroksylaminacetofenon



który, tracąc  $\text{H}_2\text{O}$ , przechodzi w metylantranil —  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{C-CH}_3 \\ \diagdown \text{N} \end{array} \text{O}$  ten ostat-

ni przy wysokiej temperaturze przechodzi w indoksył  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{NH} \end{array} \text{CH}_2$ , a następnie w indygo

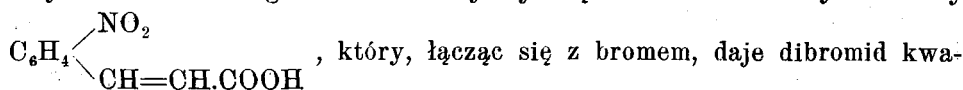


<sup>1)</sup> B. B. 3, 885.



Budowa ta została stwierdzoną przez Bayera w 1883 r. <sup>1)</sup>

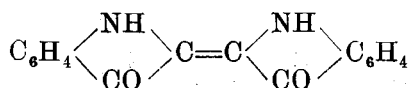
Pozwolę sobie tutaj przytoczyć jedną z wielu znanych syntez indygowych, mianowicie z kwasu cynamonowego <sup>2)</sup>  $C_6H_5.CH=CH.COOH$ . Przy nitrowaniu tego kwasu otrzymuje się kwas orto-nitrocynamonowy



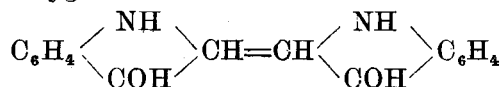
su ortonitrofenylcynamonowego  $C_6H_4 \begin{cases} \text{NO}_2 \\ \text{CH.Br=CHBr-COOH} \end{cases}$  przy dzia-

łaniu alkaliu traci ten ostatni 2 mol HBr i przechodzi w nienasycony produkt—kwas ortonitrofenylpropiolowy  $C_6H_4 \begin{cases} \text{NO}_2 \\ \text{C=C-COOH} \end{cases}$ , przy gotowa-

niu którego z alkaliem, wydziela się  $CO_2$  i tworzy się izatyna —  $C_6H_4 \begin{cases} \text{N} \\ \text{CO} \end{cases} COH$ , z tej ostatniej, jak wiadomo przez redukcję, za pomocą winogronowego cukru otrzymuje się niebieskie indygo



a następnie białe indygo



Własność białego indyga rozpuszczania się w alkalicznych roztworach ma wielkie zastosowanie w przemyśle farbiarskim do farbowania wełny, bawełny i t. p. w tak zwanej indygowej kąpieli.

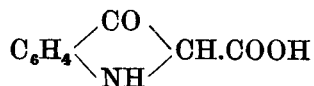
Drukowanie płócienek niebieskiem indygo odbywa się w ten sposób: na towar preparowany za pomocą winogronowego cukru drukują niebieskie indygo z ługiem sodowym, które przy parowaniu redukuje się w białe indygo, przenikające we włókna i utrwalające się następnie przez utlenianie powietrzem. W ostatnich czasach przy drukowaniu płócienek ma wielkie zastosowanie połączenie bisulfitu sodanu z orto-nitro-fenyl-metylowym ke-

tonem kwasu mlecznego  $C_6H_4 \begin{cases} \text{NO}_2 \\ \text{CH(OH)CH}_2.CO.CH_3 \end{cases}$  otrzymywane z nitro-

benzaldehydu i acetonu <sup>3)</sup>. Ten keton, zwany także w handlu indygową solą T (Kalle i S-ka), drukuje się z obojętnym zagęszczeniem, suszy się i następnie przy pomocy alkalicznej kąpieli, raczej roztworu ługu sodowego, wywołuje indygo. Oprócz tego był jeszcze krótki czas w przemyśle dla celów drukarskich, pod nazwą indoforu, kwas indoksyłkarbonowy

<sup>1)</sup> B. B. 16, 2188. <sup>2)</sup> B. B. 11, 1228; 13, 2254. <sup>3)</sup> B. B. 15, 2856.

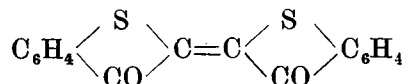




który za pomocą środków utleniających w alkalicznym roztworze przechodzi w indygo. Drukowany tym preparatem towar przepuszczając należy przez zakwaszony roztwór chlorku żelaza.

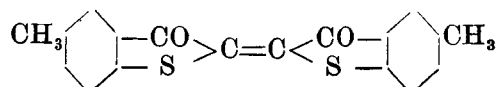
Po ustaleniu budowy i sposobów przygotowania sztucznego indyga nie brakowało doświadczeń i badań, ażeby zamienić w indygo N i tym sposobem otrzymać inne indygo pochodne barwniki, szczególnie starano się o wprowadzenie grup CO=NH, albo O na miejsce grupy NH<sup>1)</sup>. W ten sposób otrzymane produkty są czerwono zabarwione i tworzą również kipę farbiarską jednakże nie farbującą włókien.

Przez wprowadzenie S na miejsce grupy NH w indygo, P. Friedländerowi<sup>2)</sup> udało się otrzymać, a raczej otworzyć nowe pole do syntez barwników tembardziej, że zamiana grupy NH ani przez CO=NH, ani przez O nie doprowadziła do żadnych użytecznych barwników, przeto odkrycie Friedländera jest nadszpodziewanie wielkiej doniosłości. Przez tą zamianę doszli do nowej grupy barwników tak zwanych pochodnych tioindygo, których głównym przedstawicielem jest tioindygoczerwona B



technicznym sposobem otrzymana po raz pierwszy przez firmę Kalle i S-ka. Barwniki grupy tioindygowej odróżniają się wielce od grupy indygowej, ponieważ w tej ostatniej dotychczas były otrzymywane tylko niebieskie, wtedy kiedy w tioindygowej, pomimo krótkiego czasu, bo zaledwie cztery lata, egzystują już barwniki od niebieskich do czerwonych odcieni. Homologi i substytuty tioindygoczerwonej mogą być otrzymywane z homologów lub substytutów kwasu tiosalicylowego, lub też z gotowej tioindygoczerwonej, na co jest już bardzo wiele patentów wziętych.

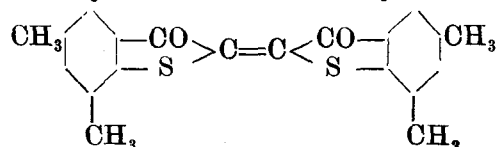
Wpływ różnych substytutentów, pomieszczonych w pierścieniu benzołowym tioindyga, jest bardzo znaczny na naturę otrzymanego barwnika i można powiedzieć, że w mono-substytutach, o ile takowe znajdują się w pozycji meta do siarki, otrzymany odcień przeważa na czerwoną stronę spektrum; jeżeli znajdują się w pozycji orto lub para do siarki, to przechodzi na fioletową lub niebieską stronę spektrum, tak np. metylfenylglikolowy kwas, mający grupę CH<sub>3</sub> w pozycji para do siarki, daje pochodne dwumetyłowe tioindyga



<sup>1)</sup> B. B. 33, 996. <sup>2)</sup> B. B. 39, 1060.

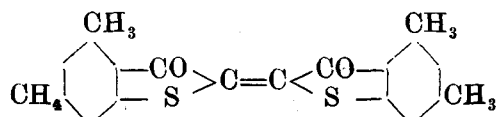


barwnik fiołkowo-czerwony. Pochodne tetrametylowe tioindyga

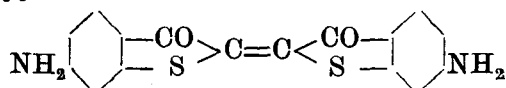


jest barwnikiem niebiesko-fioletkowym. Heksametylowe pochodne jest również niebiesko-fioletkowym barwnikiem.

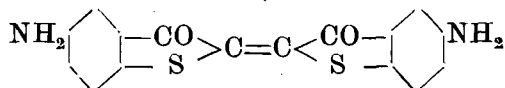
Pochodne tetrametyl-tioindygoczerwonej mające grupę  $\text{CH}_3$  w pozycji meta do siarki, daje barwnik czerwony, podobny do alizarynowego różowego



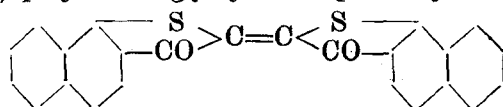
Pochodne diamido-tioindygoczerwonej, mające grupę  $\text{NH}_2$  w pozycji meta do siarki, dają barwniki brązowe



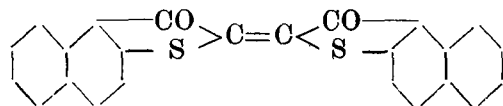
Jeżeli grupa  $\text{NH}_2$  znajduje się w pozycji para do siarki, to otrzymuje się barwniki czarno-zielone



Są również barwniki brązowe pochodnych tioindygoczerwonej, lecz rzędu naftalinowego t. j. zamiast pierścienia benzolowego znajduje się pierścień naftalinowy, przytem mogą być dwa produkty. a mianowicie:



lub

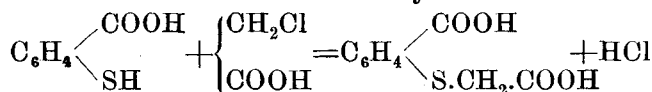


Tioindygoczerwona B jest to czerwono-niebieskawy proszek, który się topi wyżej  $280^\circ \text{C}$  i sublimuje już niżej tej temperatury w płaskich, czerwono-brunatnych igłach do 1 centymetra długości. Przy wysokiej temperaturze destyluje prawie bez rozkładania się, dając czerwono-pomarańczową parę. Podobnie jak indygo w zwyczajnych środkach rozpuszczających prawie że nierozpuszczalna. W dwusiarczku węgla ( $\text{CS}_2$ ) i chloroformie otrzymuje się roztwór czerwony z niebieskawym odcieniem i intensywną żółto-czerwoną fluorescencją. Kwas siarkowy koncentrowany rozpuszcza tioindygoczerwoną, dając intensywny zielony kolor roztworu, z którego przy rozcieńczeniu wodą osadzają się czerwone płatki tioindygo-

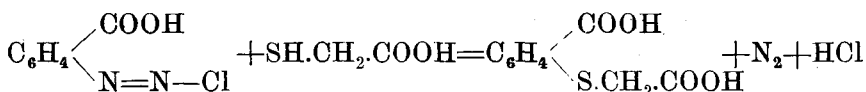


czerwonej. Kwas dymiący siarkowy daje podobnie jak i u indygo sulfokwasy, lecz czerwonego koloru. Środki utleniające działają mniej niż na indygo. Redukujące środki alkaliczne, jak pył cynkowy i alkalia, hydrosulfity, siarczyk sodu—przeprowadzają tioindygoczerwoną w leukopochodne słabo-żółtego zabarwienia, którego alkaliczny roztwór utlenia się na powietrzu, pokrywając się czerwoną powłoką i roztwór ten, podobnie do indygowej kipy ma zastosowanie w farbiarstwie.

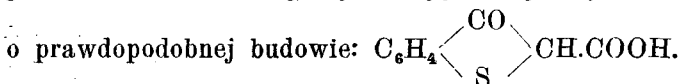
Tioindygoczerwoną otrzymuje się najkorzystniej z kwasu fenyltio-  
glikolorto-karbonowego, który można otrzymać przy kondensacji tiosalicy-  
lowego kwasu z kwasem monochloro-octowym



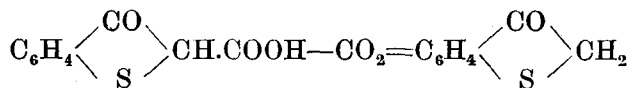
lub też z diazo-antranilowego kwasu i tioglikolowego



Kwas fenyltio-  
glikolorto-karbonowy jest trudno rozpuszczalny w zimnej wodzie, w alkaliach rozpuszcza się łatwiej, tworząc odpowiednie sole, z których to roztworów mineralne kwasy osadzają kwas fenyltio-  
glikoorto-karbonowy. Z rozcieńczonego alkoholu, lub eteru octowego krystalizuje w pięknych kryształach, topiących się przy 213°; związek ten rozpuszcza się również łatwo w acetonie i trudniej w benzolu i ligroinie. Przy nagrzewaniu rozkłada się, wydzielając wodę i daje kwas tioindoksylokarbonowy



Związek ten także zwany kwasem oksytionafteńskim jest stałym przy niskiej temperaturze, rozkłada się jednakże przy nagrzewaniu w obecności kwasów, wydzielając  $\text{CO}_2$  i tworzy tioindoksylokarbonowy czyni oksytionafteń.



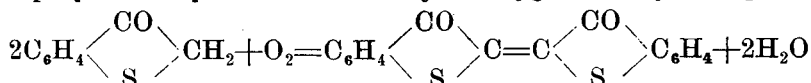
Dla otrzymania tioindoksylokarbonowego są znane następujące metody:

- Nagrzewanie fenyltio-  
glikolorto-karbonowego kwasu z wodnym roztworem alkali.
- Nagrzewanie fenyltio-  
glikolorto-karbonowego kwasu z suchymi alkali.
- Nagrzewanie fenyltio-  
glikolorto-karbonowego kwasu bez wszelkich domieszek jakichkolwiek kondensacyjnych środków, lub w obecności takich.
- Nagrzewanie fenyltio-  
glikolorto-karbonowego kwasu z anhydridem kwasu octowego.

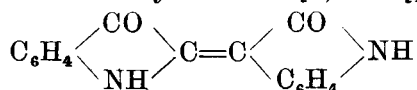


Wszystkie te sposoby są patentowane przez firmę Kalle i S-ka we wszystkich państwach.

Tioindoksyl czyli oksytionafteń przez utlenienie traci H i przy jednoczesnym połączeniu się 2. Molekul tworzy tioindygoczerwoną według równania:



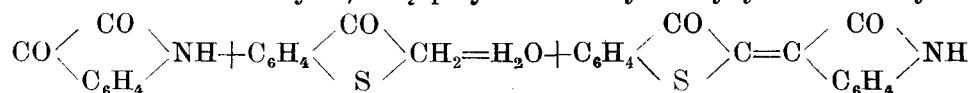
Utlenianie to może być wykonane najróżnorodniejszymi sposobami, szczególnie jest używany sposób chlorku żelaza ( $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$ ) lub dwuchromianu potasu ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ). Wiadomem jest, że przy kondensacji indoksylu z izatyną otrzymuje się produkt zwany indirubiną<sup>1)</sup> następującej budowy:



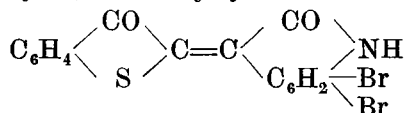
Produkt ten jest w kipie bardzo nietrwały i przez to w przemyśle farbiarskim nie znalazł żadnego zastosowania. Nadspodziewanie ważnego odkrycia dokonał Dr. K. Albrecht w firmie Kalle i S-ka, otrzymawszy związek podobny do indirubiny, w której NH grupa, zamienioną jest przez S i który odznacza się swoją trwałością w farbiarskiej kipie, dając szkarłat o żółtawym odcieniu, którego wyfarbowania odznaczają się nadzwyczajną trwałością.

Ta nowa grupa barwników pochodnych tioindygoczerwonej jest bardzo ważna dla przemysłu.

Produkt ten otrzymuje się przy kondensacji izatyny z tioindoksylem



i znajduje się w przemyśle pod nazwiskiem szkarłat tioindygowy R. Zastosowując zamiast tioindoksylu, lub izatyny ich substytuty, można otrzymać odpowiednie produkty z różnymi odcieniami. Biorąc do kondensacji halogenowe związki izatyny i tioindoksyl, otrzymuje się produkt tak zwany szkarłat tioindygowy G, o żółciejszym odcieniu:

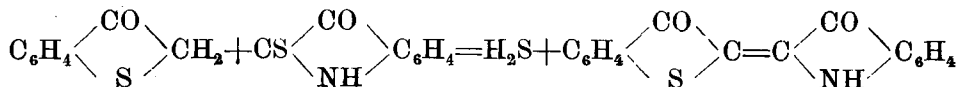


Szkarłat tioindygowy R jest to czerwono-żółtawy proszek, podobnie do tioindygoczerwonej, nierozpuszczalny w zwyczajnych środkach rozpuszczających; w czystym stanie krystalizuje w pięknych igłach. Rozczyn w chloroformie nie posiada fluorescencji, zresztą we wszystkich swoich własnościach w zupełności podobny do tioindygoczerwonej B.

Działając na tioindoksyl pochodnymi  $\alpha$ -izatyny, jak np.  $\alpha$ -izatynochlo-  
rydem, lub tioizatyną, otrzymuje się związek symetryczny

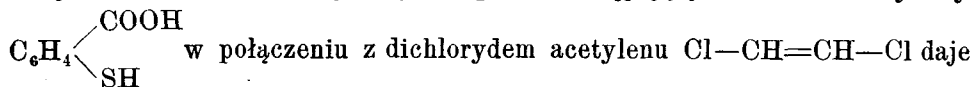
<sup>1)</sup> B. B. 14, 1741. B. B. 16, 2200.



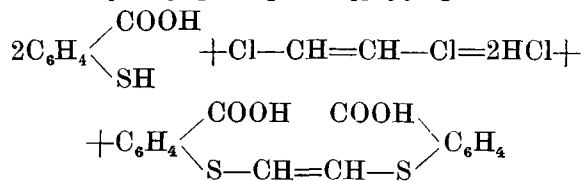


dający barwniki od niebieskiego do fioletowego odcienia. Wprowadzenie halogenów do pierścienia tych związków powoduje czerwienią odcień samego barwnika.

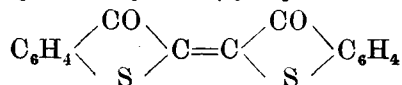
Rozumie się, że prace firmy Kalle i S-ka były bodźcem dla innych fabryk do poszukiwań w dziedzinie tioindygowej, mówią już o 300 patentach, szczególnie odznaczyły się firmy Farbwerke Höchst, Badeńska Fabryka Aniliny i Sody, jak również i T-wo Chemicznego Przemysłu w Bazylei. Badeńska Fabryka Aniliny i Sody wypuściła produkt pod nazwiskiem czerwona dla kupy (Küpenrot B) identyczny z tioindygoczerwoną B firmy Kalle i S-ka i otrzymany w sposób następujący: kwas tiosalicylowy



w połączeniu z dichlorydem acetyleny Cl—CH=CH—Cl daje kwas acetylenbitiosalicylowy podług następującego równania:



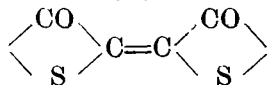
z którego przy działaniu kwaśnych kondensacyjnych środków otrzymuje się tioindygoczerwoną, przyczem wydzielają się 2 molekuly H<sub>2</sub>O



Farbwerke Höchst wypuściła produkt trochę więcej niebieskiego odcienia, niż tioindygoczerwona, pod nazwą czerwona helindon. T-wo Chemicznego przemysłu w Bazylei wypuściło produkty pod nazwą ciba-barwników, które przedstawiają związki bromowe tioindygoczerwonej i tioindygowego szkarłatu. Sposoby fabrykacji tych produktów są w zależności od produktów patentowanych przez firmę Kalle i S-ka i firma ta na podstawie wziętych patentów, dochodzi swoich praw na drodze sądowej.

Dotychczasowe badania tych związków dały wyniki egzystencji trzech różnych grup barwników, a mianowicie:

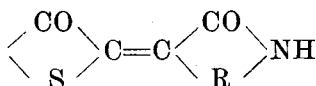
1) Rzeczywiście symetryczne tioindygo barwniki, które powstają przez utlenienie oksytionafenu lub jego pochodnych i zawierających grupę



2) Niesymetryczne, zawierające N i S barwniki, powstające przy kondensacji oksytionafenu z izatyną i zawierające grupę

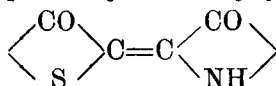






gdzie R oznacza benzolowy lub naftalinowy ostatek.

3) Symetryczne barwniki, zawierające N i S i powstające przy kondensacji oksytionaftenu z pochodnymi  $\alpha$ -izatyny i zawierającymi grupę



Wszystkie te barwniki przy działaniu na nich środkami redukującymi w alkalicznych roztworach po części też i siarczkiem sodu, przechodzą w żółto-rozpuszczalne leuko-połączenia, z których przy działaniu powietrza wytwarza się znowu barwnik. (d. c. n.)

Wrzesień 1909 r.

## Kilka uwag o środkach apreturowych oraz ich badaniu.

Nadmierny wzrost różnorodnych środków apreturowych nie jest dowodem pomyslnego rozwoju sztuki wykończalniczej. Apretura chemiczna tkanin wielkiej ewolucji doznać już nie może. Te i owe pomysły nowsze są to na ogół rzeczy zbyt błache, by mogły w dziedzinie tej dokonać przewrotu. Wprawdzie wiele jeszcze może powstać środków prawdziwie użytecznych i celowych, które wynalazcom swym przyniosą znaczne korzyści, lecz ta niezliczona ilość artykułów, które niemal codziennie zjawiają się i giną, nie jest ani wyrazem potrzeb apretury, ani też jej rozwoju. Są to raczej dążenia do wykorzystania wielu odpadków przemysłu chemicznego, pogoń za chwilowym, łatwym zyskiem. Zdaje się, że za to apretura mechaniczna ma wszelkie szanse rozwoju, chociaż ostatnimi czasy i w apreturze chemicznej nastąpił zwrot pomyslny, dzięki wprowadzeniu pochodnych drzewnika, jak naprz. nitroceluloza, acetyloceluloza, wiskoza i t. p.

Do środków, które prawdopodobnie nigdy nie będą z apretury wyrugowane, należy mączka, zarówno zwykła, jak i w odmianie rozpuszczalnej. Sposoby otrzymywania tej ostatniej podałem w referacie poprzednim<sup>1)</sup>, obecnie przeto wspomnę tylko o kilku nowych patentach.

Haas i Wiesner (pat. austr. A. 5205) mączkę rozpuszczalną otrzymują przez traktowanie zwykłej nadmanganianem potasu, kwasem siarkowym i nadtlenkiem wodoru. Według pewnego patentu niemieckiego (182558) krochmal wysuszony w 80—100° ogrzewa się z bezwodnymi kwasami karboowymi jednozasadowymi, naprz. z kwasem octowym lodowym. Otrzy-

<sup>1)</sup> Chemik Pol. 1908, str. 154.



many produkt prawie wcale nie różni się od mączki zwykłej i bez straty daje się przemyć wodą. We wrzącej wodzie rozpuszcza się klarownie, nie tworząc galarety i nawet po dłuższym staniu nie wypada z roztworów.

Kwas octowy w temperaturze zwykłej na mączkę prawie wcale nie działa, rozcieńczone kwasy mineralne działają bardzo słabo, lecz mieszaniny nieznacznej ilości drugich z pierwszym (steżonym) rozpuszczają mączkę już na zimno. To też według F. Bayera (pat. franc. 383902) do zimnej mieszaniny z 250 kg kwasu octowego (98—99%) i 7,5 kg  $\text{HNO}_3$  (40 Bé) wysypuje się przy ciągłym mieszaniu 500 kg mąki kartoflanej. Po 24 godz. mieszaninę rozcieńcza się zimną wodą, przesącza i suszy. Preparat zachowuje się jak poprzedni. Znajduje zastosowanie zamiast tragakanty, gumy arabskiej i t. p. i jest prawdopodobnie pochodną kwasu octowego.

Jak się łatwo przekonać, mączkę rozpuszczalną otrzymać można za pomocą perboranów, zwłaszcza perboranu sodu. Sól tą dodawać można do mączki na sucho i dopiero przy zagotowaniu tworzy się roztwór, lub też można traktować mączkę w 40° roztworami perboranów w ciągu kilku godzin, potem odsączyć, przemyć i wysuszyć. Naprz. do 100 kg 2%-ego roztworu perboranu sodu przy 30 — 40° sypie się 100 kg mączki i w ciągu 5 godzin utrzymuje w ruchu, potem centryfuguje, przemywa i suszy (pat. niem. 199753). Według dodatku do tegoż patentu (202229) miesza się mączkę wprost na sucho z perboranem sodu i ogrzewa do 100°, przyczem takowa przechodzi w odmianę rozpuszczalną.

Otrzymanie mączki pęczniejącej w zimnej wodzie (patrz refer. poprzedni) za pomocą alkali ma tę ujemną stronę, że następnie produkt musi być zubożony kwasem, dzięki czemu staje się on hygroskopijnym. Można tego uniknąć, traktując mączkę rodankiem amonu lub potasu, które wywierają na mączkę działanie takie samo jak i alkalia, a które mogą zostać usunięte za pomocą odpowiedniego rozpuszczalnika, jak alkohol lub aceton. 100 cz. mączki zadaje się 80 cz. 50% wodnego roztworu rodanku amonu i 40 cz. alkoholu i dobrze miesza. Następnie następuje przemycie alkoholem lub acetonem i przemycie. Otrzymany produkt łatwo pęcznieje w zimnej wodzie i posiada wszystkie te własności, które mączka zwykła wykazuje dopiero przy gotowaniu (pat. amer. St. Zjedn. 918925).

W celu otrzymania mączki rozpuszczalnej ja sam posługuję się nadtlenkiem wodoru. Do celów laboratoryjnych można postępować w następnym sposób: mączkę moczy się w ciągu 24 godzin w 10% nadtlenku wodoru, zbiera na sączku, przemywa i suszy. Szybkość otrzymania produktu pozostaje w prostym stosunku do koncentracji  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Analizy mączki zwykłej nie wykazały nic godnego wzmianki, z wyjątkiem jednego wypadku, w którym stwierdzono obciążenie siarczanem baru (2,5%). Gatunki późniejsze wykazują często sporą ilość drzewnika i glutenu.

Prócz zastosowania bezpośredniego w fabrykach mączka służy w zna-



cznej ilości jako podstawa wielu apretur gum i t. p. Pewna przezroczysta, galaretowata, bardzo lepka masa rozpuszczalna w gorącej wodzie wykazała skład następujący: krochmalu 12%,  $MgCl_2$  22,5%, wody 65,5%. Wobecności chlorku magnezowego mączka w wodzie na gorąco rozpuszcza się dosyć łatwo. Inna znów „guma” ciekła barwy ciemno-brunatnej wykazała skład następn.: mączki 2%, dekstryny żółtej 8%,  $MgCl_2$  13%,  $H_2O$  17%. W danym wypadku barwa „gumy” była za ciemna jak na powyższą zawartość dekstryny; okazało się, że chlorek magnezu zaciemnia roztwory dekstryny.

Oznaczanie mączki w tego rodzaju artykułach za pomocą przemiany takowej na maltozę, również jak oznaczanie dekstryny metodą inwersyjną jest złożone i długotrwałe. W praktyce posługujemy się metodą znacznie prostszą, a do celów technicznych zupełnie odpowiednią. 5—10 gr produktu po ewent. rozpuszczeniu w jak najmniejszej ilości wody zadaje się znaczną ilością 95% alkoholu. Doskonale nadaje się tu alkohol denaturowany. W takich warunkach mączka i dekstryna wypadają z roztworu i po kilku godzinach mogą zostać zebrane na zważonym sączku, wysuszone i zważone. Suszenie zaczynać należy w temp. 40°, którą stopniowo podwyższa się do 105°.

Jeżeli w produkcie badanym obecne były sole, naprz. chlorek magnezu, wapnia, siarczan i t. p. to naturalnie część ich może zostać strącona przez alkohol wraz z mączką. Chlorek magnezu strąca się w ilości tak nieznacznej, że bez wielkiego błędności może zostać pominięty. Naprz. po strąceniu alkoholem gumy z chlorkiem magnezu (13%), wraz z mączką zebrano na sączku 0,02 gr  $MgCl_2$ —ilość, która w technicznej analizie poważnej roli nie odgrywa. Siarczan magnezu strąca się w ilości znaczniejszej. Żeby jednak uniknąć omyłki można sączek wraz z zawartością po zważeniu wygotować w wodzie i zamiareczkować chlorki azotanem srebra. W obecności siarczanów należy spopielić sączek i znaleźć wagę popiołu, jak w wypadku pierwszym chlorki, odjąć od znalezionej wagi zawartości sączka.

Obok mączki stosowane są w apreturze gumy i słuzy roślinne, jak naprz. tragakanta, guma agabska, odwar z siemienia lnianego, oraz wprowadzona niedawno tak zwana guma „tragazol”. W Łodzi zjawiał się niedawno nowy artykuł, nazywany „nordżyn”, służący jako guma oraz do zagęszczania barwników. Produkt ten jest podobno otrzymywany z wodorostów morskich po usunięciu z nich jodu, którego śladów poszukiwaliśmy napróżno. Ma on wygląd niedużych dość grubych blaszek, zewnętrznie cokolwiek podobnych do szellaku, lecz nieco szarych. Nordżyn doskonale i szybko pęcznieje w zimnej wodzie, rozplývając się całkowicie; 1%-owe roztwory jego wykazują znaczną gęstość i kleistość. Tkaniny nasycane takim roztworem cechują się ładnym połyskiem, miękkością i delikatnością w dotyku.

Wykrywanie śluzów roślinnych oraz gum w środkach apreturowych



jest zadaniem trudnem, albowiem niema dotychczas reakcyi, za pomocą których ciała te możnaby było zróżniczkować. Jako kryterjum ogólne służy dotychczas tylko wygląd i cechy zewnętrzne osadów strąconych z roztworów za pomocą mocnego alkoholu; są to bądź włókniste, bądź kłaczkowate, skłębiające się, zawsze jednak półprzeświecające twory. Badany produkt powinien być możliwie stężony. Strącać należy zawsze znaczną ilością alkoholu. Tragakentę poznać można po tem, że daje charakterystyczne włókniste osady. Po zadaniu produktu zasadowym octanem ołowiu powstaje brylasty osad, w którym poszukiwać można gumy arabskiej następującym sposobem. Osad przenosi się na sączek i po możliwie zupełnem spłynięciu cieczy rozkłada na sączku za pomocą 50% kwasu octowego. Na sączku pozostaje wtedy jednolita, śluzowata, gęsta masa, podczas gdy pewna część przechodzi przez sączek z kwasem octowym do przesączu, zawierającego ołów. Jeżeli część tego przesączu zadać roztworem Fehlinga w takiej ilości, aby zjawiający się na razie osad uległ zupełnemu lub prawie zupełnemu rozpuszczeniu i potem dodać jeszcze nadmiar 10% ługu sodowego, to klarowna początkowo ciecz mętnieje po krótkim czasie, gdy ją kilka razy przesunąć nad palnikiem i wydziela białe śluzowate kłaki. Śluzy roślinne podobnego zjawiska nie dają.

Guma arabska jest ciałem bardzo obfitującym w fermenty utleniające (oksydazy). Stąd niektórzy (Massot) radzą wykrywać ją przy pomocy reakcyi oksydaz. Tak naprz. osad po strąceniu alkoholem rozpuszcza się w wodzie, zadaje 5—6 kroplami 1% wodnego roztworu gwajakolu i 1 kroplą słabej wody utlenionej. W obecności gumy arabskiej zjawia się czerwone zabarwienie cieczy. Można też zamiast gwajakolu stosować nalewkę gwajakową i  $H_2O_2$ , przyczem otrzymuje się niebieskie zabarwienie. Próby te jednakże o tyle mają wartość, gdy guma arabska nie była ogrzewana z wodą do wrzenia; wtedy bowiem fermenty utleniające ulegają zniszczeniu. Należy wątpić, by środki apreturowe przyrządzone być mogły na zimno.

W celu różniczkowania gum zastosował Vamvakas <sup>1)</sup> odczynnik Nesslera. Guma arabska daje na zimno i w rozcieńczeniu 30:100 z powyższym odczynnikiem brudno-szarą zawiesinę, z której przy staniu opada szary osad; na gorąco osad ten tworzy się natychmiast, jednak nie powstaje w obecności nawet najmniejszej ilości kwasu winnego. Tragakanta ani na gorąco, ani na zimno nie daje osadu; jeżeli jednak do roztworu dodać nieco kwasu winnego i dopiero potem odczynnika Nesslera i potem wszystko zagotować, to otrzymuje się brudno-pomarańczowy osad. (d. n.)

*M. Dominikiewicz.*

<sup>1)</sup> Annal. chim. anal. appl. XII, 12—13.



## Znaczenie koloidów dla techniki.

Podał **Kurt Arndt** (Charlottenburg).

Wygłaszając niedawno odczyt w związku techników o znaczeniu koloidów dla techniki, nabieżyłem się srodze nad określeniem pojęcia „koloidy”. Zatrzymałem się wreszcie na następującej definicji: koloidy są to ciała stałe, nie krystaliczne. Wyodrębniamy je w ten sposób od ciał ciekłych (do których należą również szkła, jako cieczycie oziębione o silnem wewnętrznem tarciu) i od ciał krystalicznych. Nie można nazwać koloidów bezkształtnymi, gdyż np. żel kwasu krzemowego wykazuje pod mikroskopem wybitnie prawidłową, komórkową budowę, podobną do tkanek roślinnych i zwierzęcych. Od budowy ciał krystalicznych różni się ona tem, iż nie wykazuje różnych stałych fizycznych (np. przewodnictwo ciepła i t. p.) zależnie od kierunku ciała. Z naszego oznaczenia koloidów wynika bezpośrednio, iż należeć tu będą wszelkie organiczne i nieorganiczne galarety, wełna oraz inne przedzie, skóra, klej, kauczuk, ciała białkowe i t. d. Widzimy, iż pojęcie to jest nader obszerne i że liczba obejmowanych przez nie substancji nie da ogarnąć się jednym rzutem oka. Jakkolwiek technika terminem tym się nie posługiwała dotychczas, częstokroć ma z koloidami do czynienia.

Na kwasie krzemowym wyjaśnić zdołamy pojęcie roztworu koloidalnego. Gdy do rozcieńczonego roztworu szkła wodnego dodajemy kwasu solnego, nie strącamy wprawdzie galaretowatego kwasu krzemowego, możemy jednakowoż wykazać (np. oznaczając przewodnictwo elektryczne roztworu), iż zaszła zmiana chemiczna i że wydzielił się ze szkła wodnego kwas krzemowy. Hydrozol kwasu krzemowego, oczyszczony przez dializę i zgęszczony na kąpieli wodnej, wykazuje charakterystyczne własności roztworu koloidalnego, mianowicie: przez dodanie pewnych substancji strącamy galaretowaty kwas krzemowy, dodanie innych, przeciwnie, czyni roztwór trwalszym. Drobną przymieszka kwasu solnego ustala trwałość hydrozolu kwasu krzemowego, ślad sody lub kilka pęcherzyków dwutlenku węgla wywołują zupełne stężenie dostatecznie skoncentrowanego zolu.

Hydrozol kwasu krzemowego jest odwracalny, gdyż strącona galareta, czyli żel kwasu krzemowego, powraca z łatwością w ciepłe pod wpływem drobnej ilości alkaliów do stanu roztworu koloidalnego.

Nieodwracalnym jest natomiast hydrozol złota, otrzymany według przepisu Zsigmondy (redukcya z aldehydem mrówkowym) lub też Brediga (rozpylenie pod wodą w łuku elektrycznym).

Gdy złoto strącimy, można mu przywrócić stan roztworu jedynie drogą pośrednią: zamieniając je działaniem wody królewskiej w chlorek złota i redukując je w bardzo rozcieńczonym, słabo alkalicznym roztworze. Prawidłowo powstały hydrozol złota mieni się w świetle przechodzącem piękną czerwoną barwą, podczas gdy w świetle odbitem dają zabarwienie mętno-brunatne. Wskazuje to na fakt, iż nie mamy do czynienia z istotnym roztworem lecz z cząsteczkami stałymi pod postacią zawiesiny i odbijającemi światło.

Wspaniałą czerwoną barwę koloidalnego roztworu złota od niepamiętnych czasów zastosowywano przy fabrykacyi szkła rubinowego. Zsigmon-



dy i Liedentopf przy pomocy ultramikroskopu wykazali, iż substancją barwiącą są cząsteczki stałe, złota metalicznego (pod ultramikroskopem są to zielone, błyszczące płytki). Dla otrzymania dobrego gatunku szkła rubinowego dodaje się do szkliwa chlorku złota. Przy szybkim oziębianiu szkło jest bezbarwne; gdy ogrzać je ponownie aż do zmiękczenia, nabiera nagle pięknej czerwonej barwy. Złe natomiast szkło staje się przy powtórnym ogrzewaniu niebieskie, fioletowe lub różowe. Ultramikroskop stwierdza, iż w tym razie cząsteczki złota o wiele są jaśniejsze, bardziej od siebie oddalone, połyskują miedziano-czerwoną barwą w szkłe niebieskiem, żółtą—w fioletowym, zieloną—w różowym. Oto, jak dają się wyjaśnić powyższe zjawiska. Gdy po raz pierwszy szkliwo oziębiamy, cząsteczki złota wydzielają się, są jednak „amikroskopijne”, zbyt małe, by szkło zabarwić; przy powtórnym ogrzewaniu zawiązki te powiększają się i to tem szybciej, im szkło jest gorętsze, aż do chwili, gdy uzyskaną zostanie równowaga przy danej temperaturze dla danego gatunku szkła. W złym szkłe rubinowym powstawanie i wzrost zawiązków zostaje powstrzymane. Zsigmondy przypuszcza, iż zamiast pojedynczych kryształków złota, wydzielają się niedostrzegalne pod mikroskopem grupy kryształków. Szkło czerwone barwione miedzią zachowuje się podobnie: ultramikroskopowe cząsteczki miedzi powodują zabarwienie szkła.

Roztworom koloidalnym zawdzięcza niewątpliwie swe zabarwienie cały szereg naturalnych i sztucznych kamieni drogocennych. Np. rubin zabarwiony jest tlenkiem chromu, roztworem koloidalnym. Przemawia za tem zmiana, jakiej ulega barwa pod wpływem temperatury; staje się ona podobną tej, jaką Siedentopf zaobserwował u błękitnej soli kamiennej (barwnikiem jest tu koloidalnie rozpuszczony sól) pod wpływem ogrzewania. Przy umiarkowanym ogrzewaniu rubin staje się zielonym, przy oziębianiu ponownie zielonym. W świetle odbitem jest ciemny i mętny. Słynny błękit kobaltowy meisseńskiej porcelany należy prawdopodobnie, jak wszystkie pierwotne barwy szkła, do tejże kategorii.

Przy fabrykacji srebrnych i złotych zwierciadeł roztwory koloidalne wchodzi w grę, jako produkt pośredni. Dla otrzymania srebrnej powłoki strąca się z roztworu metaliczne srebro drogą redukcji. Przy dokładnem przypatrzeniu zauważyć można, iż w pewnej chwili płyn przybiera ceglastą barwę, właściwą koloidalnemu roztworowi srebra. Zręczność robotnika polega na tem, aby srebro rozprowadzić po szkłe pod postacią jednolitej warstwy. Istnieje w tym kierunku mnóstwo przepisów. Ogromny wpływ, jaki wywierają na srebrzenie różne drobne okoliczności, nie dające się tu wyszczególnić, przypisać należy wrażliwości koloidalnego roztworu srebra. Przy nieodpowiednim postępowaniu srebro strącone zostaje w postaci proszku lub blaszek, pływających w cieczy. Dużo zależy również od przygotowania powierzchni szkła. Najlepiej jest po uprzednim oczyszczeniu osadzić na niej cieniutką niedostrzegalną warstwę srebra. Cząsteczki metalu w zetknięciu z roztworem koloidalnym działają jako zawiązki, skupiając strącone srebro.

Przy pozalacaniu naczyń szklanych drogą mokrą całą umiejętność polega według F. Herrmanna<sup>1)</sup> na rozprowadzaniu po szkłe bardzo cienkiej warstwy złota, którego cząstki są zawiązkami skupiającymi złoto, strącone z koloidalnego roztworu.

<sup>1)</sup> Sprawozdanie z posiedzeń „Związku dla podniesienia rozwoju przemysłu“ (1906), str. 7.



Właściwości roztworów koloidalnych znajdują zastosowanie w fotografii. Płyty żelatynowe bromku srebra są początkowo niezdatne do użytku, muszą przez czas jakiś leżeć; poczem z przezroczystych stają się matowe. Bowiem ultramikroskopowe cząsteczki bromku srebra zlewają się ze sobą; czekać trzeba, aż osiągną rozmiary, przedstawiające optimum wrażliwości na działanie światła.

Strącanie w roztworach koloidalnych ważną odgrywa rolę przy oczyszczaniu ścieków. Jak Biltz i Kröhnke wykazali, substancje organiczne ścieków, wyróżniające się podatnością do gnicia, są właśnie roztworami koloidalnymi. Są one ujemnie naładowane względem wody i, podobnie nieorganicznym koloidom, strącić je można z roztworu przez koloidy przeciwnego ładunku. Dla każdej koncentracji strącającego dodatku istnieje pewna proporcja optymalna, przy której strącanie jest najdokładniejsze.

Dr. Emil Weber zużytkował cechę odwracalności, jaką stwierdziliśmy już u żelu kwasu krzemowego, dla zaoszczędzenia wody przy odlewaniu tyglów do topienia szkła. Przez dodanie drobnej ilości sody, ściśle odmierzonej stosownie do gatunku cegły, oraz małej ilości wody, drobno zmieniona cegła, bezustannie mieszana, zamienia się w rzadką papkę. (d. n.)

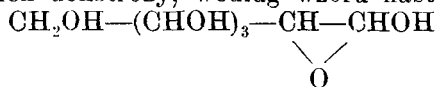
## Reakcje syntetyczne fermentów nieorganizowanych.

(Dokończenie).

Jak wiadomo, cukier gronowy należy do rzędu aldoz; posiada on jedną grupę aldehydu (COH), cztery grupy alkoholu drugorzędowego (CHOH) oraz jedną grupę alkoholu pierwszorzędowego (CH<sub>2</sub>OH), jak to wskazuje formuła rozwinięta dekstrozy: CH<sub>2</sub>OH—CHOH—CHOH—CHOH—CHOH—COH. Jeżeli we wzorze tym do grupy aldehydu dodamy cząsteczkę wody

CH<sub>2</sub>OH—(CHOH)<sub>3</sub>—CHOH—CH  $\begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{matrix}$ , i odejmiemy ją następnie od

dwóch ostatnich grup CH<sub>2</sub>OH—(CHOH)<sub>3</sub>—CHOH—CH  $\begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{matrix}$ , to otrzymamy tak zw. eter-tlenek dekstrozy, według wzoru następującego:



W związku tym jeden atom węgla w grupie CH CHO $\begin{matrix} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{matrix}$  jest syste-

matyczny, mamy przeto dwa stereozomery dekstrozy, stosownie do tego, czy umieścimy grupę OH u góry lub u dołu atomu węgla.

W pierwszym wypadku otrzymujemy ciało: CH<sub>2</sub>OH—(CHOH)<sub>2</sub>—CH—C  $\begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{matrix}$ , w drugim zaś CH<sub>2</sub>OH—(CHOH)<sub>3</sub>—CH—C  $\begin{matrix} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{matrix}$



Jeżeli jeden z tych związków, a raczej hektozę jego, nazwiemy dekstrozą- $\alpha$ , do drugiemu dla odróżnienia nadamy nazwę dekstrozy- $\beta$ .

Oba te ciała istnieją, możemy je z łatwością otrzymać w laboratorium.

Otóż, według Fischera, maltaza, działając na amygdalinę, odrywa od niej  $\alpha$ -dekstrozę, a emulsyna—cząsteczkę  $\beta$ -dekstrozy.

Czyli mówiąc innemi słowy, pomiędzy budową stereochemiczną danego ciała a budową fermentu, działającego na nie, zachodzi ścisły stosunek.

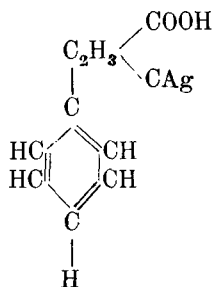
Prawidłó to było punktem wyjścia dla badań nad stereochemią fermentów nieorganizowanych; nie można jednak uważać je za nienaruszalne, gdyż wiemy naprzykład, że tyrozynaza, diastaza utleniająca, nie zdradza żadnych różnic w działaniu swem na rozliczne tyrozyny<sup>1)</sup>, które niejednakową posiadają budowę.

Emmerling<sup>2)</sup> otrzymał syntetycznie amygdalinę, przygotowując mieszaninę amygdonitryl-glukozydu i cukru gronowego i wprowadzając doń wyciąg z drożdży piwnych  $C_6H_{11}O_5-O-CH(CA_3)-C_6H_5 + C_6H_{12}O_6 = C_{12}H_{21}O_{10}-O-CH(CA_3)-C_6H_5 + H_2O$ .

Maltaza nie działa analitycznie na amygdonitryl-glukozyd i dlatego też, według prawa Armstronga, syntetyzuje amygdalinę; emulsyna zaś, rozkładając amygdonitryl-glukozyd, nie posiada względem niego i dekstrozy własności syntetycznych.

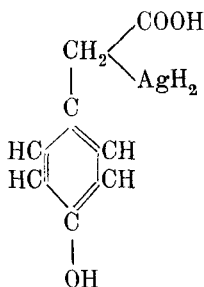
Pozostaje nam obecnie zbadanie syntezy tak zw. estrów, czyli eterów złożonych, a szczególnie tłuszczów. Diastazy, jak naprzykład spea-

<sup>1)</sup> Podług A. Gautiera oprócz tyrozyny wzoru

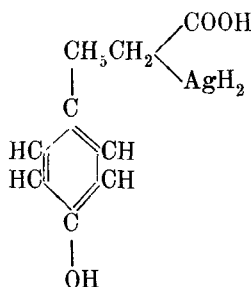


istnieją jesz-

cze dwie inne:



i



A. Gautier, *Leçons de Chimie Biologique*, str. 250. Masson et C<sup>ie</sup> édit. Paris, 1897.

<sup>2)</sup> Następująca mieszanina: 30 gr amygdonitryl-glukozydu, 18,5 gr dekstrozy i 50 cent. sz. wyciąga z drożdży, do których dodano 2 lub 3 cent. sz. toluolu, po trzymiesięcznym ogrzewaniu do 35° dała w jednym doświadczeniu 0,5 gr, a w drugim — 0,35 gr amygdaliny. Emmerling, *Synthetische Wirkung der Hefenmaltase*. *Berichte*, 1901, 34, 602.





psyna, wytwarzana przez trzustkę, lub lipaza, odkryta przez Hanriota w surowicy krwi, rozkładają tłuszcze na ich składniki—alkohole i kwasy.

Kastle i Loewenhardt<sup>1)</sup> spostrzegli tworzenie się masłanu etylu przez połączenie kwasu z alkoholem w obecności diastaz trzustki:  $C_3H_7COOH + C_2H_5OH = C_3H_7COOC_2H_5 + H_2O$ .

Hanriot<sup>2)</sup> za pomocą serolipazy syntezę glicerylu masłowego, łącząc jedną cząsteczkę kwasu masłowego z gliceryną:  $C_4H_8O_2 + C_3H_5(OH)_3 = C_3H_5O_3H_2C_2H_7O + H_2O$ .

Ciekawe te prace nie rozwiązują jednakże zagadnienia syntezy związków tłuszczowych.

Tłuszcze naturalne, spotykane w państwie roślinnem i zwierzęcem, są to ciała złożone z gliceryny i kwasów tłuszczowych, przyczem wszystkie trzy atomy wodoru gliceryny są zastąpione przez rodniki kwasów.

W skład tłuszczów naturalnych wchodzi głównie: trójstearyna o wzorze:  $CH_2OC_{18}H_{35}O \cdot CHOC_{18}H_{35}O \cdot CH_2OC_{18}H_{35}O$ ; trójoleina  $CH_2OC_{18}H_{33}O \cdot CHOC_{18}H_{33}O \cdot CH_2OC_{18}H_{33}O$ ; trójpalmityna  $CH_2OC_{16}H_{31}O \cdot CHOC_{16}H_{31}O \cdot CH_2OC_{16}H_{31}O$ .

Zachodziło pytanie, czy za pomocą diastaz możemy otrzymać w laboratorium syntetyczne tłuszcze naturalne, czy diastazom zawdzięczać należy tworzenie się eterów złożonych u istot żyjących.

Potterin<sup>3)</sup>, mieszając glicerynę z kwasem olejowym w obecności maceracyi trzustki, otrzymał jednooleinę, to jest związek gliceryny z jedną cząsteczką kwasu olejowego:  $C_3H_5(OH)_3 + C_{18}H_{34}O_2 = C_3H_5O_3C_{18}H_{33}O + H_2O$ .

Alkohole etylowy, propylowy, izopropylowy, butylowy pierwszorzędowy, izobutylowy pod wpływem diastaz trzustki łączą się również z kwasem olejowym, by dać odpowiednie estery.

Po całym szeregu doświadczeń udało się Potterinowi stworzyć syntetycznie trójoleinę<sup>4)</sup>:  $C_3H_5O_3H_2C_{18}H_{33}O + 2C_{18}H_{34}O_2 = C_3H_5O_3(C_{18}H_{33}O)_3 + 2H_2O$ .

Steapsyna, ferment nieorganizowany, łączy glicerynę z trzema cząsteczkami kwasu olejowego, by stworzyć tryoleinę, jeden z tłuszczów naturalnych.

Co się tyczy ciał białkowych, to dotychczas nie otrzymano w laboratorium za pomocą fermentów ani jednego z tych zawikłych związków. Niemniej jednak przytoczone powyżej syntezy cukrów, glukozydów i ciał tłuszczowych wskazują, że diastazy mogą stać się cennym pomocniczym środkiem w badaniach nad syntezą białka, tym prawdziwym węzłem gordyjskim chemi współczesnej.

*Bronisław Winawer.*

<sup>1)</sup> Poddając działaniu temperatury 23-27° w przeciągu 40 godzin mieszaninę: kwas masłowy 900 gr, wyciąg wodny z trzustki 500 gr, alkohol etylowy 95 procent 50 gr, tymol 2 gr, Kastle i Loewenhardt otrzymali eter kwasu masłowego. Kastle i Loewenhardt, American Chemical Journal, 1904, 24, 491. <sup>2)</sup> 24 gr gliceryny, 18 gr kwasu masłowego rozcieńczonych w 24 litrach wody i 2 litry surowicy krwi końskiej, przy ogrzewaniu do 37° dały związek, który pod wpływem lipazy rozłożył się na kwas masłowy i glicerynę. Hanriot, Comptes rendus de l'Acad. des Sciences, 1901, 1, 212. <sup>3)</sup> Mieszanina następująca: wyciąg glicerynowy z trzustki 100,23 gr, czysty kwas olejowy 100,25 gr daje po 8 dniach (przy temp. 35°) 26,75 gr jednooleiny. Jeśli w tem samem doświadczeniu, wyciąg z trzustki, przed dodaniem go do mieszaniny, ogrzejemy do 95°, by zniszczyć zawarte w nim fermenty, nie znajdziemy wówczas ani śladu jednooleiny. H. Potterin. Comptes rendus de l'Acad. des Sciences, 18 Mars et 8 Fevrier 1904. <sup>4)</sup> Przy ogrzewaniu do 35° jednej części jednooleiny, 15 cz. kwasu olejowego i jednego proc. sproszkowanej trzustki, po miesiącu wytwarza się trójoleina. H. Potterin, Acs. diast. reversibles, Annales de l'Inst. Pasteur, Novembre 1906.



## Kilka uwag o fabrykacji superfosfatu.

Wobec coraz bardziej rozpowszechniającego się u nas zastosowania superfosfatów krajowych i coraz głośniejszych utyskiwań u naszych rolników na jakość towaru w kraju produkowanego, niestety słusznych, mam nadzieję, iż kilka uwag poniższych o samej fabrykacji superfosfatu okażą się na czasie. Jakież są rzeczywiste wady naszych superfosfatów? Przedewszystkiem wszystkie fabryki w Królestwie z wyjątkiem Łowickiej sprzedają superfosfat nadmiernie wilgotny i niedostatecznie sypki; prócz Łowickiej wszystkie inne wprawdzie z biedą dotrzymują gwarancji handlowej, lecz całych 16% bezwodnika kwasu fosforowego w swym towarze nie dają; wreszcie bez wyjątku wszystkie z Łowicką fabryką na czele produkują towar o bardzo wysokiej zawartości wolnego kwasu fosforowego, w porównaniu z zagranicznymi fabrykami. Nie przytaczam tu odpowiednich oznaczeń laboratoryjnych, gdyż są to rzeczy powszechnie znane.

Wady te, których nie spotykamy w superfosfatach zagranicznych, nie są bynajmniej związane organicznie z naszym przemysłem, i mogą być przynajmniej zredukowane. Potrzeba do tego jedynie dobrej woli, naturalnie przy znajomości tego działu fabrykacji. Celem niniejszego artykułu jest zwrócenie uwagi na kilka momentów krytycznych przy wytwarzaniu superfosfatu, które przeważnie wpływają na jakość otrzymanego produktu.

Pierwszym warunkiem otrzymania dobrego superfosfatu jest staranne traktowanie surowego materiału—fosforytów. Rzecz prosta, drobniejszy, subtelnniejszy proszek fosforytowy łatwiej i dokładniej wchodzi w reakcję z kwasem niż grubszy. Mokry jednak fosforyt nie da się dokładnie sproszkować, a przy wilgoci już koło 2% będzie się on po zmieleniu zbijał w kłaczkę o znacznej względnie powierzchni, do jąder których kwas się nie dostanie. Dlatego to spotykamy superfosfaty o wysokiej zawartości wolnego kwasu fosforowego obok dużego procentu bezwodnika kwasu fosf. nierozpuszczalnego w wodzie. Po dziś w niektórych mniejszych fabrykach kamienie fosforytowe oczekują przeróbki pod gołym niebem. Gdy raz zwrócił uwagę na szkodliwość tego, odpowiedziano mi, że wobec nierozpuszczalności fosforanów nie im się nie stanie, do mielenia zaś bierze się kamienie obeschnięte. W rzeczywistości jednak wilgoć przenika do wnętrza kamieni, skąd daje się z trudnością usunąć jedynie przez długotrwałe suszenie. Ważna jest również czystość fosforytów. Im bliżej 100% jest w nim fosforanu wapnia, tem łatwiej i dokładniej przechodzi reakcja. Poza fosforanem trójwapniowym w fosforytach jeden piasek nie wpływa ujemnie na przerób. Natomiast niepożądane są wszelkie inne składniki, szczególniejsze związki glinu i żelaza, które jakoby powodują t. zw. cofnięcie się rozpuszczalnego kwasu fosforowego. Rodzaj tego wpływu, a nawet jego egzystencya pozostają mimo różnych teorii dylematem do rozwiązania. Miałem raz sposobność w praktyce dotknąć się tego przedmiotu; mianowicie w Rudnikach przerobiliśmy partję fosforytów „Florida“ zawierających 2,2% tlenków żelaza i glinu. Superfosfat analizowany bezpośrednio po suszeniu i w kilka miesięcy później (próby brane przeciętnie z całej kupy) wykazał jeden i ten sam %  $P_2O_5$  rozp. w  $H_2O$ , 17,8%. Szczególniej ciekawym jednak

<sup>1)</sup> P. artykuł p. Różyckiego z Sobieszyna, Ch. P. № 8 r. b.



jest fakt, że w tym samym okresie czasu ten sam superfosfat w zapieczętowanej szklanej bańce cofnął się prawie o  $1\frac{1}{2}\%$ . Grała tu rolę, przypuszczam, wyższa ciepłota miejsca, w którym przechowywana była bańka, mianowicie laboratoryum. Być może, że związki glinu i żelaza służą tylko jako materya kontaktowa dla reakcy wewnętrznej między kwaśnymi fosforanami i trójwapiowymi czyli obojętnymi. Bądź co bądź obecność tych związków jest niepożądaną. Bardzo ważną rzeczą jest sposób zabarwiania mączki fosforytowej z kwasem siarczanym.

Mimoходом wspomnę tylko, że nie bez znaczenia jest pojemność komory. Produkcya jednej komory winna być nie niższą od  $3\frac{1}{2}$  wagonów 600 pudowych. Unikać również należy częściowego zarabiania komory, gdyż otrzymany produkt mocno wilgotny, źle wyrośnięty i ze znaczną zawartością nierozpuszczalnych związków fosforu, czemu skutecznie dopomaga dłuższe suszenie. Jak wiadomo, zarabianie komory odbywa się w ten sposób, że do mieszadła wsypujemy pewną ilość (100—200 kg) mąki fosforytowej i po wymieszaniu z odpowiednią ilością kwasu, wpuszczamy do komory, poczem to samo powtarzamy z następnymi partjami. Jednorazowa operacya przy wprawie robotników trwa zwykle nie dłużej minuty. Otóż należy unikać dłuższych przerw między jedną a drugą porcyą, by uniknąć wyrabiania się masy cienkimi warstwami. Im bardziej jednolitą masę zawiera cała komora, tem lepiej wyrasta superfosfat, produkt otrzymamy mocno porowaty, równy i sypki. Zarobioną komorę zazwyczaj otwieramy już po kilkunastu godzinach, szczególnie gdzie komór jest niewiele. Masa przed ostatecznym rozdrobieniem przechodzi jeszcze przez suszarnię ową Achillesową piętę całej fabrykacyi. Pomijając koszta opału i robocizny, produkt suszony jest zawsze słabszy stosunkowo od niesuszonego. Oddziaływa tu wysoka względnie temperatura, powodująca częściowe ulatnianie się wolnego kwasu fosforowego, bardziej ułatwiając „cofanie się“. Da się to najbardziej odczuć przy prymitywnych suszarniach, ogrzewanych powrotną parą, gdzie wobec niskiej temperatury superfosfat suszy się godzinami. Różnica wówczas obliczona na produkt pierwotny dochodzi całych procentów. Względnie dawną jest idea jedynie racjonalnego suszenia superfosfatu powietrzem. Urzeczywistnienie jej jednak dotychczas napotyka nieprzezwyciężone trudności w zastosowaniu praktycznem. Istnieją wprawdzie różne młynki powietrzne i t. p., którym jednak jeszcze jest zbyt daleko do ideału. Do pewnego stopnia można temu zaradzić, wypróżniając komorę i zawartość jej pozostawiając krótki choćby czas na powietrzu przy temperaturze zwykłej. Cząstki superfosfatu na powietrzu obsychają szybko i nieźle. Po kilkakrotnem przeschnięciu można uawet cały produkt z niewielkim dodatkiem mocno suszonego ( $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{5}$  całości) przepuścić przez jakikolwiek młynek powietrzny, aby dostatecznie wysoko ulokowany. Superfosfat spadając napotyka suche powietrze i suszy się do reszty. Pomocnem też jest bardzo przesypywanie superfosfatu przed młynkiem mąką kostną lub fosforytową, dla zobojętnienia wolnego kwasu.

Na zakończenie pozostaje mi kilka słów powiedzieć o kwasie użytym do fabrykacyi. Stopień rozcieńczenia kwasu naturalnie normuje się zależnie od gatunku fosforytów; i tu jednak można przyjąć za zasadę, że c. g. kwasu winien się wahać między  $50^{\circ}$  i  $54,5^{\circ}$  Bė. Ważniejsze jest pytanie jaki kwas należy użyć do fabrykacyi, gorący czy zimny? Na doświadczeniu opieram, że mylną jest zasada indyferentności w tym razie, lub bardziej mniemanie jakoby wysoka temperatura była pożyteczną.

Wskutek egzotermicznej reakcy wewnątrz komory temperatura podnosi się i tak nad życzenie wysoko, kanały ciągnące nie zapobiegają temu dostatecznie. Wysoka temperatura powoduje rozkład masy i pomaga wytwarzaniu



się większych ilości wolnego kwasu. Przeciwnie uważam za pożądaną możliwie niską temperaturę kwasu siarczanego. Przekonałem się o tem wielokrotnie w praktyce. Tyle chciałem powiedzieć o samej fabrykacji zwykłych superfosfatów.

Do niedawna (i nie oddawna dla ścisłości) prowadzono u nas silną agitację za wprowadzeniem superfosfatu do naszych gospodarstw wiejskich. Zaledwie się jednak tenże rozpowszechnił, coraz więcej daje się słyszeć głosy, że na nasze gleby korzystniejszym jest użycie mączki Tomasa (naturalnie przy kalkulującej się cenie w stosunku do superfosfatu). Nie mając krajowej mączki Tomasa, sprowadzamy ją z Niemiec i Belgii, przyczem płacimy b. wysokie koszty przewozu. Pożądanem więc byłoby zapoczątkowanie u nas fabrykacji „sztucznej mączki Tomasa“, t. zw. precypitatów. Na te ostatnie, przy umiejętnej fabrykacji, w krótkim już czasie prawdopodobnie przeniósłby się punkt ciężkości w zapotrzebowaniu kwasu fosforowego dla rolnictwa u nas,

*Ign. Chrzanowski.*

## Rozwój przemysłu sztucznych nawozów od r. 1905 do 1908.

(Dokończenie).

W ostatnich czasach na nowo podlega wątpliwości metoda szczawianowa Schuchta.

Dane o tej metodzie podaje Dr. W. Möller z Memel (Kłajpedy)<sup>1)</sup>, opierając się na doświadczeniach, nabytych przy pracy nad tą metodą w Vieneburgu pod kierownictwem samego Schuchta. Dr. Memel podaje, że zawsze udało mu się odeprzeć niesłuszne zarzuty i wykazać dokładność tej metody, a w dalszej już swej samodzielnej pracy doświadczenia nad tą metodą utwierdziły go w tem przekonaniu. Sądzi on, że pod względem dokładności i szybkości metoda Schuchta przewyższa wszystkie inne metody do oznaczenia  $P_2O_5$  w superfosfacie. Dla codziennych oznaczeń w ruchu fabrycznym wystarcza ulepszona bezpośrednia metoda, która też w Vieneburgu została wypracowana i polega na mianowaniu 50 cm<sup>3</sup> roztworu superf. po rozrzedzeniu 300 cm<sup>3</sup> wody. Ponieważ codzienne analizy w fabryce mają na celu oznaczać w jakim stopniu rozpuścił się fosforyt i czy został doprowadzony wystarczający nadmiar kwasu, oznaczenie wolnego  $P_2O_5$  odgrywa ważną rolę, lecz dopuszczalne są różnice o 0,1%, tembardziej, że wiadomą jest dla każdego fosforytu omyłka, którą wykazuje ulepszona bezpośrednia metoda. Przy dokładniejszym oznaczeniu wolnego  $P_2O_5$ , ta metoda nie da się zastosować i trzeba przyjąć jako najodpowiedniejszą szczawianową Schuchta. Dawna bezpośrednia metoda kwalifikuje się bezwzględnie do zaniechania, gdyż wykazuje stale od 0,5 do 1,5%  $P_2O_5$  za dużo. W przyjętej metodzie do oznaczenia  $Na_2SiF_6$ <sup>2)</sup> otrzymuje się lepsze i równomierniejsze rezultaty, jeśli się mianuje na gorąco przy phenoptaleinie 1 gr rozpuszczony w 150 cm<sup>3</sup>  $H_2O$ , bez dodania  $CaCl_2$ . O ile przy mianowaniu  $H_2SiF_6$  dodając  $CaCl_2$  używa się oranż metylowy, to otrzymujemy rezultaty wyborne i świetnie zgadzające się z odpowiednią metody wagowej;

<sup>1)</sup> Chem. Ztg. 1909, s. 570. <sup>2)</sup> Chem. Ztg. 1907, s. 794. <sup>3)</sup> Ber. d. d. chem. Ges 1906, s. 3693—96.



przy oznaczeniu  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ , dodając  $\text{CaCl}_2$ , otrzymuje się rezultaty zbyt wysokie. W kwestyi oznaczenia amoniaku w amoniak-superfosfacie nie doszło jeszcze do ogólnego porozumienia. Tymczasowo zatrzymaną została dawna konwencyonalna metoda: półgodzinne mieszanie 20 gr w 1 litrze  $\text{H}_2\text{O}$  i destylowanie wraz z  $\text{MgO}$  50  $\text{cm}^3$  przesącza.

**Mączka Thomasa.** Zapotrzebowanie mączki Thomasa wzrasta z roku na rok, tak, że nie bacząc na kolosalne powiększenie się liczby stalowni w latach 1907 i 1908 ceny stale wzrastają. W tym okresie pojawił się w handlu pod postacią wysokoprocentowej mączki produkt zupełnie mało wartościowy, bo zaledwie zawierający 1,5—2,5% rozp. w kwasie cytrynowym i 3% ogólnego kwasu fosforowego. Była to szlaka z wielkich pieców. Drobnny rolnik nigdy nie może być dostatecznie zabezpieczonym od podobnego wyzysku, gdyż sprowadzając małe ilości nie posyła do kontrolnej analizy i staje się ofiarą fałszerstwa. Doświadczenia, mające na celu mączkę zamiast mleć, przyszkowić za pomocą ściśnionej pary, dały wyniki zadawalniające. Szlaka rozpada się przy gaszeniu, w dużej ilości znajdującem się w surowym materyale,  $\text{CaO}$ , i tworzy się równomierny drobny suchy proszek. Obydwoma sposobami przygotowana mączka posiada identyczną wartość<sup>1)</sup>, jednakże sposób mielenia został powszechnie zachowany. Do mielenia szlaki Thomasa używane były prawie wyłącznie młyny kulowe. Dopiero, gdy w przemyśle fosforytów pojawiły się młyny Kenta, zaczęto je próbować do mączki Thomasa. Niektóre firmy mają zamiar zamienić swe młyny kulowe na system Kenta, gdyż i przy mączce Thomasa te ostatnie wykazują oszczędność na sile i płacy. Naturalnie mielenie mączki Thomasa na młynie Kenta daje się tylko uskutecznić, gdy cząsteczki żelaza zmieszane ze szlaką wpierv zostaną oddzielone, zanim ogólna masa dojdzie do młyna. Daje się to uskutecznić przy umontowaniu młyna kulowego, oswobodzonego od sit, jako aparat poprzedzający młyn Kenta<sup>2)</sup>.

**Mąka kostna.** Stan ekonomiczny mąki kostnej w Niemczech nie był zupełnie dobry. Spowodowane było to małym zapotrzebowaniem i dużą ilością produktu po niskich cenach nadesłanego z Rosyi.

W ostatnich czasach wydano dużo patentów na nowe nawozy sztuczne<sup>3)</sup>. Oprócz otrzymywania azotu z powietrza polegają na przeróbce odpadków przemysłowych, zwierzęcych i roślinnych pozostałości. Wogóle zasadzają się te nowsze wynalazki na wykorzystywaniu wszelkiego rodzaju odpadków, na które dawniej nie zwracano uwagi. Znaczenie przy zastosowaniu mają tylko lokalne i nikną przy ogromie właściwego przemysłu nawozów sztucznych.

W dziale zastąpienia mączki Thomasa produktem powstałym z przeróbki mało wartościowego fosforytu na rozpuszczalny w kwasie cytrynowym  $\text{P}_2\text{O}_5$ , wykonane były liczne opatentowania. Jeden z nich, którego produkt znanym był pod nazwą „Volterphosphat“, odznaczał się niezaprzeczoną wartością nawozową, lecz koszta fabrykacyi były tak duże, że wkrótce zaprzestano wyrobu. Inne metody w tym dziale wymagały albo zbyt wielkich kosztów lub też przeróbka na rozpuszczalny w kw. cytr.  $\text{P}_2\text{O}_5$  była niezupełną. Schröder<sup>4)</sup> opracował prostą metodę otrzymywania wysoko procentowego rozpuszczalnego w kw. cytrynowym nawozu, za pomocą stapiania żelazo-glinowych fosforytów, wapniowych fosforytów z odpadkami przemysłu potasowego<sup>5)</sup>. Dotychczasowe znane są rezultaty tylko z doświadczeń, ale, jeśli we właściwym przemyśle rezultat

<sup>1)</sup> Chem. Ztg. 1905, s. 280. <sup>2)</sup> Chem. Ztg. 1909, s. 572. <sup>3)</sup> Ztschr. f. ang. Chemie, 1905, s. 706. Chem. Ztg. 1907, s. 11, 140, 159, 207, 234. <sup>4)</sup> Chem. Ztg. 1907, s. 634; 1908, s. 633. <sup>5)</sup> Chem. Ztg. 1909, s. 572.



odpowie pokładanym nadziejom, nawóz ten może stanowić poważną konkurencję mączce Thomasa.

**Sole potasowe.** Ekonomiczny stan niemieckiego przemysłu potasowego przedstawia się pomyślnie. Zapotrzebowanie wzrasta bezustannie. Przy corocznem powiększaniu się liczby zakładów potasowych zadaniem przemysłu będzie utrzymać miarę i nie wytworzyć nadprodukcji. Gdy wszystko stosunki poprawią się i kolosalne obszary podlegną intensywnej gospodarce, nieobliczone masy mogą tam być wysyłane. Przytem i w Ameryce spodziewany jest wzrost zapotrzebowania.

**Saletra chilijska.** Saletra chilijska pomiędzy nawozami azotowymi zajmuje dominujące stanowisko bez względu na wzrost produkcji w ostatnich latach siarczanu amonu i rozwój preparatów z powietrznego azotu. Przy coraz to intensywniejszem używaniu nawozów azotowych w rolnictwie wzrasta stale zapotrzebowanie saletry. Niepomyślny chwilowo stan ekonomiczny i niskie ceny spowodowane zostały nadprodukcją w Chili i nadesłaniem do Europy przeważających zapotrzebowanie ilości. Często omawiane i niepokojące jakoby wyczerpywanie się pokładów chilijskich zostało odsunięte na daleką przyszłość, dzięki obliczeniom specjalnie do tego delegowanego pana Alejandro Bertrand. Przy corocznym wroście eksploatacji przeciętnie o 50,000 tonn dotychczasowo znane pokłady, podług wyżej wymienionych pomiarów, ocenione zostały przy najmniej na jedno stulecie.

**Siarczan amonu.** Bezpośrednie używanie w rolnictwie siarczanu amonu jest mało znacznem w porównaniu z konsumpcją nawozów mieszanych, zawierających amoniak. Z corocznie potęgującym się zapotrzebowaniem amono-superfosfatów wzrasta i zapotrzebowanie siarczanu amonu<sup>1)</sup>. W przemyśle amoniaku przygotowywany jest pewien rozwój. Dotychczasowo tylko zakłady suchej destylacji, gazownie produkowały siarczan amonu, obecnie opatentowana została metoda otrzymywania tego produktu z torfu. Już w ostatnim dziesięciu lat dokonywane były rozmaite próby przerabiania torfu na amoniak<sup>2)</sup>, lecz wszystkie metody dawały zaledwie 2% siarczanu amonu, obliczonego na suchy torf.

Świeżo opatentowana metoda „Volterreck“ pozwala otrzymywać 5% siarczanu amonu. We wszystkich dawnych próbach nadzwyczaj kosztowne i uciążliwe było, poprzedzające właściwą przeróbkę, suszenie torfu; nowy sposób polega na przerabianiu torfu zawierającego 65—75% wilgoci<sup>3)</sup>. Przy bogactwie torfu przedstawia się ta metoda pomyślnie dla przyszłości.

*E. Wilczyński.*

## Wiadomości bieżące.

**Osobiste:** — Prof. St. *Tołłoczko* i Prof. *Bądryński* zostali mianowani profesorami zwyczajnymi Uniwersytetu Lwowskiego.

Dr. St. *Krzemieniewski*, Dr. A. *Korczyński* i Dr. Z. *Rozen* habilitowali się przy Uniwersytecie Jagiellońskim w Krakowie.

Dr. J. *Braun* z Gettyngi uzyskał na-

grode z fundacji Jakuba Natansona za pracę: „Badania w dziedzinie azotowych związków organicznych i ich pochodnych“ za lata 1904—1906.

Redaktorem Przeglądu Technicznego został inż. St. *Manduk* na miejsce inż. Z. *Straszewicza*.

<sup>1)</sup> Chem. Ztg. 1909, s. 573. <sup>2)</sup> Chem. Ztg. 1906, s. 325. <sup>3)</sup> Chem. Ztg. 1909, s. 573.



Po zgastym przedwcześnie redaktora St. Wrońskim, kierunek redakcyi *Gazety Rolniczej* objął p. Wł. Wilczyński, właściciel Pogroszawa.

Proroktor *Politechniki Lwowskiej* Redaktor Czasopisma Technicznego Lwowskiego prof. W. Syniewski bawił w Warszawie i Częstochowie.

Nadesłano do Redakcyi. *VIII Bericht des Technologischen Gewerbemuseum in Prag*, Prag, 1907, str. 88.

Bericht des Kuratoriums des kunstgewerblichen Museums der Handels und Gewerbekamer in Prag für des Jahr 1908, str. 50+46.

L. Weigner. V reformě pokračovacih o školstvi. Praha, 1906, str. 78.

**Z Wystawy Częstochowskiej.** Wynik sądzeń w grupie IX A, przy składzie sędziów pp.: J. Boguskiego, Lepperta, Miklaszewskiego, Borowskiego, Gładycha, Pawłowskiego, Staniszeuwskiego, Czyńskiego, Kościńskiego, Skarzyńskiego, Chodakowskiego, Kasprowicza, Zielińskiego, inżyniera Wehra, Antoniego Freyera, Mutniańskiego, Mroczkowskiego i Przedpeńskiego. Przyznano następujące nagrody:

**Dyplomy uznania:** Wola Krzysztoporska — za obszerną działalność na polu przemysłu chemicznego, w szczególności za czerń na bawełnę. Radocha — dyplom uznania i podziękowanie komitetu dr. Likiernikowi i inżynierowi Wołkowiczowi. Towarzystwo Łowickie — dyplom uznania jednogłośnie, oraz podziękowanie pp.: W. Kiślanskiemu i Józefowi Gelenowi za owocną działalność. Ludwik Spiess i syn — obok dyplomu uznania wyrazić podziękowanie komitetu p. Zdzisławowi Freyerowi za kolekcję falsyfikatów. Januszka — podziękowanie równe dyplomowi uznania. Inżynier Mościcki — za wytrwałe, owoce prace nad utlenieniem azotu. Ryszard Wildt — **medal srebrny wielki.** Towarzystwo akc. Fr. Puls w Warszawie — **medal złoty.** S. Gliniński, Warszawa — **medal srebrny mały.** Koło aptekarzy w Zagłębiu Dąbrowskiem i Częstochowie — **medal złoty** za działalność społeczną i dydaktyczną, nadto **medal srebrny wielki** za preparaty chemiczno-farmaceutyczne, a prócz tego osobiste podziękowanie komitetu i wyrazy zachęty do dalszej pracy wszystkim dwunastu uczestnikom Koła. Nadto **podziękowanie** p. Szydłowskiemu. Zakłady wapienne „Kadzielnia” — **podziękowanie** komitetu. Lagu, Warszawa, syfony — **potwierdzenie dawnych nagród.** Rosenblatt, Częstochowa — **medal bronzowy wielki** za staranne wykonanie. Farmacya, Warszawa — **podziękowanie** od komitetu za udział w wystawie. Tugendhold — **medal srebrny mały** za zielnik roślin japońskich leczniczych. Smieła „Sokół” — **medal bronzowy mały.** J. D. Patok z Małobądzi — **medal srebrny duży.**

Jan Zawadzki, środki wyjałowione — **medal srebrny wielki** za płyny wyjałowione w ampulkach i środki opatrunkowe. Sachs i Piesch — **medal złoty i podziękowanie** komitetu dyrektorowi technicznemu. Aristos Zolnowski — za atrament i szuwaks **medal złoty.** Goldman — **medal mały srebrny.** Druskieniki — **potwierdzenie otrzymanych nagród i podziękowanie** za wzięcie udziału w wystawie. Złoty Potok — **medal srebrny wielki.** Bengal — **medal bronzowy duży.** Centralne laboratorium chemiczne — **medal srebrny wielki** oraz **podziękowanie** dyrektorowi technicznemu, p. Krysiwiczowi. Bracia Nobel, poza konkursem — **podziękowanie** za udział. Dr. Golzweig — **medal złoty.** Arens — **mały srebrny medal.** Rauch — **medal srebrny wielki.** Rudolf Strzelecki, środki opatrunkowe — **medal złoty.** Kusikowski — **medal srebrny duży.** R. Biberstein — **medal złoty.** Zygmunt Mamluk — **medal bronzowy duży.** Władysław Różycki, ceratka — **medal srebrny mały.** Feige i syn, świece — **medal bronzowy mały.** Jacobstein, Warszawa — **medal złoty.** Częstochowska fabryka farb Zawodzie — **medal srebrny wielki.** Inżynier Albin Trug — na podstawie opinii pp.: Mutniańskiego, Freyera, Lepperta, Miklaszewskiego i Boguskiego **medal bronzowy.** Wiktor Askanas, Warszawa — **medal srebrny mały.** Pabianickie Towarzystwo — **medal złoty.** Antoni Orczyński, wstrzykiwanie podskórne wyjałowione — **medal wielki bronzowy.** Ritter, Poznań, poza konkursem — **podziękowanie** za udział. Kachelski i Link — **medal bronzowy wielki.** St. Górski — **medal srebrny wielki.** H. Lachs, Iris — **medal srebrny mały.** Karpiński i Leppert, poza konkursem — **podziękowanie** za udział. Strzemieszycze — **medal złoty.** Władysław Grodzki, kosmetyki — **medal srebrny mały.** „Vera” Cukerman — **medal bronzowy mały.** Rędziny — **medal złoty i podziękowanie** komitetu p. inżynierowi Schachtowi oraz p. Bielskiemu. „Progresu” nie było na wystawie. „Elektryczność” — **medal złoty.** Antoni Piasecki, krochmal i masa kartoflana — **podziękowanie** komitetu za udział. „Feniks” — nie znaleziono eksponatu. Herman Reis — nie znaleziono eksponatu. Rakowski — nie znaleziono eksponatu. Kwiecień — nie znaleziono. Fridlender — nie znaleziono. Alba — nie znaleziono. Hajek — **podziękowanie** komitetu. Morawskie gorzkie wody — **podziękowanie** komitetu. Luchacewicz Kisielka — **podziękowanie** komitetu. Jankowski, świece mechaniczne — **medal duży srebrny.** Linikajitis, pasta do obuwia — **mały medal bronzowy.** Filipowicz — **duży medal bronzowy.** Broniatowicz — **duży medal bronzowy.** Rozenowicz — **duży bronzowy** za roboty techniczne. Broniatowski, mydła — **mały srebrny.** Michał Kriger — **mały srebrny.** Ruziewicz, Krzepice —



pozostawiono komitetowi. Włodarczyk — **duży srebrny**. Kromolowski i S-ka — **mały srebrny**. Kohn — nie znaleziony. Józef Rudziński — pozostawiono komitetowi. Pin-kus — **mały brązowy**. Chatkowski — **duży srebrny**. Lechowicz, knotki — **mały brzo-zowy**. Ozgowski — pozostawiono komiteto-wi. Szarotka — nie rozważano. Löwenstein — zlecić osądzenie komisji oceniającej p. Tru-ga, z kooptacją p. Gładycha. E. Gliński — **medal brązowy mały**. Gehlich i Huch — **medal złoty i podziękowanie** dyrektorowi Kühnemanowi. Mikulski, trucizny na owa-dy — **medal brązowy mały**. Źródź „Czę-stochowa” — **medal mały srebrny**. Jan Za-laszczynski, kosmetyki — **medal srebrny mały**. Szofman — **medal brązowy mały**. Jan Grochowski, preparaty waselinowe — **medal srebrny mały**. Gebel z Sosnowca, wody mineralne — **brązowy mały**. Cieśle-wski i Witanowski, wody mineralne — **medal brązowy mały**. Hegner, „Chromolin” — **medal mały brązowy**. T-wo Akc. Zakła-dów Chemicznych Kielce — **medal złoty**. Dr. Bolesławowi Miklaszewskiego, redak-torowi „Chemika Polskiego”, jego współ-pracownikom i poprzednim redakcyom pi-sma — **dyplom uznania**. Seramski, wyroby woskowe — **podziękowanie** komitetu.

**Towarzystwo dla handlu zapalnikami** w Petersburgu chce wziąć do sprzedaży komisowej całą produkcję, jaką na ry-nek dają wszystkie fabryki zapalek. Więk-szość tych fabryk należy do akcyonaryuszów powyższego towarzystwa. Poza niem stoją tylko niektóre fabryki w gub.wiackiej, lecz i te zamierzają oddać swój towar rzeczonemu towarzystwu w komis. Niektóre fabryki zamierzają ograniczyć produkcję o 20%. Produkcya zapalek w Rosyi wynosi obecnie 3,500,000 skrzynek, podczas, gdy spożycie wynosi 3,200,000 skrzynek. Wszystkie zaś fabryki razem mogą produkować do 4 mil. skrzynek. Rzeczzone towarzystwo już w r. b. rozpo-cyna swą działalność.

**Amerykański trust stalowy** w trzecim kwartale r. b. osiągnął czystego zysku

13,998,455 dol., wobec 9,042,027 dol., osią-gniętych w drugim kwartale tegoż roku.

**Tow. huty szklanej Zombkowiec** mia-ło w r. 1907 operacyjnym 73,460 rb. zysku. Dywidendę wypłacono w stosunku 9% od kap. zakładowego.

**Zakaz wywozu rudy.** „Torg-Prom. Gazeta” donosi, że Rada ministrów uznała za niezbędne nie pozwalać na żadne ustępstwa od art. 5 taryfy celnej, który zakazuje wywozu rudy krzyworoskiej przez komory Królestwa Polskiego.

**W kopalniach Krzyworoskich.** Kopa-lnie rudy żelaznej w Krzywym Rogu wyprodukowały w pierwszym półroczu r. b. 108,56 mil. p. rudy (103,9 mil. w roku przeszłym). Pozostało na kopalniach do dnia 14 lipca 29 milionów pudów.

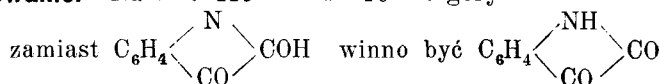
**Z rynku platyny.** W Jekaterynobur-gu obradowali producenci platyny, którzy wobec niżki cen uchwalili, aby rząd zmo-nopolizował handel tym kruszcem i aby zakazał wywozu platyny surowej zagranicę w razie wydawania pożyczek na kru-szec.

**Syndykat blachy żelaznej „Krowla”** obejmuje obecnie 18 fabryk, które będą miały wspólne biuro sprzedaży. Przedsta-wiciel jego p. Farmakowski oświadczył na zjeździe ziemskim w Moskwie (w dniu 6 lipca r. b.), że stan obecny handlu blachą nie pozwala na obniżkę cen, chociaż uwa-ża niżkę za pożądaną w celu rozpowsze-chnienia użytku blachy wśród włościan.

Współwłaściciel domu handlowego p.f. „Berent i Plewiński” Seweryn Plewiń-ski ustąpił swój udział inżynierowi-chemi-kowi Tadeuszowi Plewińskiemu.

**Tow. fabryki żelaza i stali „Skarży-sko”.** Ogólne zebranie akcyonaryuszów Towarzystwa fabryki „Skarżysko”, które-go głównym akcyonaryuszem był jeden z nieistniejących już domów handlowych, postanowiło ostatecznie zlikwidować przed-siębiorstwo. Komisję likwidacyjną stano-wią pp.: Otton Węcfawowicz, Jan Koziel-ski i Ignacy Lenkiewicz. Donosi o tem „Gaz. Los.”

**Sprostowanie.** Na str. 419 wiersz 10 od góry



**Zarząd Koła Chemików uprasza Kolegów o nadsyłanie do biblioteki Koła przy Stowarzyszeniu Techników prac, książek i czasopism.**

Redaktor i Wydawca **B. Miklaszewski.**

Czcionkami Drukarni Naukowej, Warszawa, Hoża 60, tel. 186-40.

