

CHEMIK POLSKI

CZASOPISMO

POŚWIĘCONE WSZYSTKIM GAŁĘZIOM CHEMII
TEORETYCZNEJ I STOSOWANEJ

Nr 33.

16 (3) sierpnia 1905 r.

Rok V

O 1, 2=antrachinonie.

(C. d.).

Przez K. Łagodzińskiego.

Część doświadczalna.

1) 1,2-nitrozoantrol i jego pochodne.

Zanim opiszę właściwy sposób otrzymywania 1,2-nitrozoantrolu, chciałbym nadmienić słów parę o otrzymaniu produktu pierwotnego. Jako takiego w pracy niniejszej użyłem 2-antracenosulfonianu sodu, który tworzy się według metody Liebermanna ¹⁾ przez redukcję 2-antrachinonosulfonianu sodu. Z antracenosulfonianu sodu przez stopienie go z wodzianem potasu daje się ilościowo otrzymać 2-antrol

1) Otrzymanie 2-antrolu.

Zamiana 2-antracenosulfonianu sodu na 2-antrol była opisana w swoim czasie przez Liebermanna ²⁾. Ponieważ w toku moich badań uczyniłem kilka uzupełniających spostrzeżeń, uważam więc za konieczne podanie szczegółów stosowanej przeze mnie metody. Dla badania mojego było rzeczą pierwszorzędnej wagi posiadanie zupełnie czystego antrolu. To się daje łatwo osiągnąć, jeżeli stapianie z potażem gryzącym prowadzimy w sposób następujący: W miedzianym posrebrzonym wewnątrz tyglu o pojemności 1 l stapia się na gołym ogniu 750 g KOH, po uprzednim dodaniu kilku kropel wody. Temperaturę doprowadzić należy do 280°, a potem dosypuje się od razu 100 g zupełnie suchego sproszkowanego 2-antracenosulfonianu sodu. Ciągłe mieszając, ogrzewa się masę aż do 300–310°. Zawartość tygla zabarwia się początkowo na pomarańczowo, potem przybiera kolor brunatny, wreszcie zamienia się na ciemno-zielony brudny płyn. Reakcja dobiega do końca, gdy na powierzchnię stopionego płynu wypływać zaczyna trudno topliwa sól potasowa antrolu. Mała próba powinna po zakwaszeniu rozpuścić się całkowicie i czysto w eterze. Operacja stapiania zajmuje jakieś 30 minut

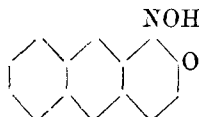
¹⁾ Lieb. Ann. **212**, 57.

²⁾ Lieb. Ann. **212**, 49.



czasu. Podczas topienia sublimuje się niewielka ilość antracenu. Zamiast wodorotlenku potasowego nie należy używać sodowego, gdyż wówczas trzeba podnieść temperaturę podczas stapiania o jakieś 50°. Po skończonej operacji ostudza się szybko tygiel, aby zawartość przybrała nawpół stałą konsystencję; poczem wrzuca się całą masę małemi porcjami do naczynia, zawierającego 1,5 l HCl i 1,5–2 kg lodu. 2-antrol strąca się w postaci kłaczkowatego zielonkawego osadu, który należy odciągnąć pod ciśnieniem od płynu, przemyć wodą i wysuszyć na talerzu glinianym. Wydajność sięga 65 g, gdy teoria przewiduje 69 g antrolu ze 100 antracenosulfonianu sodu. W ten sposób otrzymany antrol rozpuszcza się całkowicie w eterze i w alkoholu, nadając roztworom zabarwienie jasnożółte.

2) Otrzymywanie 1,2-nitrozoantrolu.



Nitrozowanie 2-antrolu udaje się przeprowadzić zarówno w obojętnym, jak i kwaśnym środowisku.

Pierwsza metoda. 20 g 2-antrolu rozpuszcza się w 200 cm³ wrzącego alkoholu (95%-owego), filtruje na gorąco, a przesącz ostudza się do 30°. Do tego roztworu antrolu dodaje się najpierw roztwór 7,2 g chlorku cynku w 10 cm³ wody, a potem w przeciągu dwu godzin po kropli roztwór 8 g azotynu w 15 cm³ wody. Antrol osiada podczas tej operacji częściowo w postaci kłaczkowatego osadu. W przeciągu pierwszych dwu godzin zawartość kolby należy często mieszać; w przeciągu zaś dwu następnych godzin trzeba podnieść temperaturę do 50–60°. Płyn zabarwia się wówczas na ceglasto-czerwony kolor, a antrol rozpuszcza się całkowicie. Wreszcie gotuje się całą mieszaninę z odwrotnie ustawioną chłodnicą w przeciągu 2–3 godzin. W tych warunkach powstają zaledwie nieznaczne ilości tlenków azotu; ilości te były wymierzane, lecz wynosiły bardzo niewiele. W ten sposób otrzymana sól cynkowa odsącza się na lejku, przemywa 50 cm³ alkoholu i wreszcie wodą. Nie susząc tej soli, rozrabia się ją na pastę z 200 cm³ wody i dodaje do tej mieszaniny na zimno 75 cm³ 20%-owego ługu sodowego. Ceglaste zabarwienie soli cynkowej stopniowo zmienia się na ciemno-zielone. Po dwu lub trzech godzinach cała zawartość naczynia przybiera postać gęstej ciemno-zielonej masy krystalicznej, która w przeważnej części składa się z soli sodowej 1,2-nitrozoantrolu. Sól tę odfiltrowywa się i przemywa niewielką ilością wody. Kwasy uwalniają z tej soli 1,2-nitrozoantrol. Wydajność jest ilościowa: z 20 g antrolu otrzymuje się 21 g suchej soli cynkowej nitrozoantrolu. Kilka razy badałem ług pokrystaliczny od soli cynkowej i za każdym razem przekonałem się, że zawiera on tylko nieznaczne ilości jakiejś nieokreślonej substancji.



Druga metoda. 2-antrol daje się także zamienić w wodnym roztworze w postaci zawieszanej pasty na 1, 2-nitrozoantrol z zupełnie dobrą wydajnością.

Na miseczce porcelanowej rozgrzewa się aż do wrzenia 40 cm^3 20%-owego ługu sodowego i 200 cm^3 wody, poczem dodaje się 200 g 10%-wej pasty antrolowej, gotuje się kilka chwil i wreszcie możliwie szybko filtruje. Przesącz rozcieńcza się taką ilością tłuczonego lodu, aby temperatura jego opadła do $+5^\circ$. Wtedy dodaje się do płynu $7,2\text{ g}$ azotynu i puszcza w ruch przyrząd mieszający. Następnie dolewa się kroplami 100 cm^3 20%-owego H_2SO_4 , wskutek czego nitrozoantrol opada z roztworu w postaci żółtopomarańczowego kłaczkowatego osadu. Zupełna zamiana 2-antrolu na 1, 2-nitrozoantrol wymaga osiem do dziesięciu godzin. W tej reakcji powstaje pewna, ale niewielka ilość tlenków azotowych.

Do celów naukowych pierwsza metoda nadaje się lepiej, niż druga, ponieważ daje ona produkt czysty.

Właściwości 1, 2-nitrozoantrolu. Surowy nitrozoantrol tworzy pomarańczowe małe igielki, rozpuszcza się dość trudno w alkoholu, eterze, benzolu i eterze octowym. Najlepiej rozpuszcza się on we wrzącym alkoholu amylovym, z którego przez dodanie ligroiny można go strącić w postaci ciemnobrunatnych igielek.

1,2-nitrozoantrol rozkłada się podczas oznaczania punktu topliwości w temp. 188° . Rozcieńczony gorący roztwór sody rozpuszcza nieznaczną ilość nitrozoantrolu. Z ługiem sodowym lub potażowym ten nowy związek tworzy ciemno-zielone sole. Soli amonowej nie udało mi się otrzymać zupełnie.

$0,1941\text{ g}$ dały po spaleniu $0,5407\text{ g}$ CO_2 i $0,0764\text{ g}$ H_2O
 $0,2617\text{ g}$ " " " $14,1\text{ cm}^3$ azotu w t. 18° i pod ciśn. 739 mm .

	Obliczono na $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{NO}_2$	Znaleziono
C	75,33	75,73
H.	4,03	4,12
N	6,27	5,89

W stężonym kwasie siarkowym 1,2-nitrozoantrol wywołuje bardzo charakterystyczne indygoowe zabarwienie. Przez dodanie wody można strącić znów pierwotny żółto-pomarańczowy nitrozoantrol.

Sole 1,2-nitrozoantrolu.

Sól potasowa. Jeżeli do roztworu alkoholowego nitrozoantrolu dodamy alkoholowego ługu potażowego, to po pewnym czasie zaczynają osiadać z roztworu zielone łuski, które są właśnie solą potasową 1,2-nitrozoantrolu. Sól ta jest trudno rozpuszczalna w alkoholu; wodny zaś roztwór dysocjuje się szybko.

Do analizy sól potasowa była zamieniona zapomocą mocnego kwasu



siarkowego na siarczan potasu, a z tego ostatniego obliczono zawartość potasu

0,2163 g dały 0,0729 g K_2SO_4

Obliczono na $C_{14}H_8NO_2K$. Znalezione

K 14,93 14,79

Sól sodowa. W podobny sposób tworzy się sól sodowa. Z alkoholu krystalizuje się ona w postaci ciemno-zielonych łuskowatych blaszek, jest trudno rozpuszczalna w alkoholu, wodny zaś roztwór ulega łatwo dysocjacji:

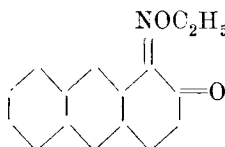
0,2113 g dały 0,0591 g Na_2SO_4

Obliczono na $C_{14}H_8NO_2Na$. Znalezione

Na 9,03 8,99

4. Etery alkyłowe 1,2-nitrozoantrolu.

a) eter etylowy.



Etery 1,2-nitrozoantrolu dają się otrzymać przez działanie jodków alkylów na sól srebrną nitrozoantrolu. Eter etylowy powstaje łatwo według następującej metody. Do obojętnego roztworu soli sodowej nitrozoantrolu dodaje się na gorąco mały nadmiar wodnego roztworu azotanu srebra. Wtedy osiada szarawy osad, tworzący sól srebrną nitrozoantrolu. Sól tę odsącza się, ostrożnie suszy i miesza się z eterem i alkoholem w celu wytworzenia zawiesiny. Do tej mieszaniny dodaje się obliczoną ilość jodku etylu i ogrzewa przez pewien czas na kąpeli, poczem filtruje się, a do przesącza dodaje się nadmiar wody i kilka kropel ługu sodowego. Po krótkim już czasie tworzą się kryształy eteru etylowego, który z alkoholu osiada w postaci złocistych blaszek, topiących się w 143° . Zamiast soli srebrnej próbowałem użyć w powyższej reakcji soli potasowej, otrzymałem jednak ciemny olej, który nie wydał żadnych krystalicznych produktów.

0,1564 g dały przez spalenie 0,4365 g CO_2 i 0,0730 g H_2O

0,1467 g dały przez spalenie 10,7 cm^3 azotu w 20° i pod ciśn. 763 mm.

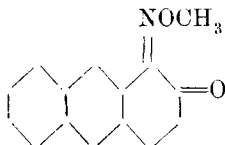
Obliczono na $C_{16}H_{13}NO_2$. Znalezione

C 76,49 76,72

H 5,17 5,11

N 5,57 6,00

b) eter metylowy.



Eter ten można otrzymać dość łatwo według tego samego przepisu, co i eter etylowy. Sól srebrną nitrozoantrolu zawiesza się w mieszaninie alko-



holu i eteru i do tej mieszaniny dodaje się obliczoną ilość jodku metylu. Po ogrzaniu na kąpeli postępować dalej należy zupełnie tak samo, jak to wskazano powyżej dla eteru etylowego. Eter metylowy 1,2-nitrozoantrolu krystalizuje się z alkoholu w postaci złocistych blaszek o p. t. 129—130°.

0,2744 g dały przez spalenie 0,7613 g CO₂ i 0,1156 g H₂O

	Obliczono na C ₁₃ H ₁₁ O ₂ .	Znaleziono
C	75,95	75,80
H	4,64	4,66

II. 1,2-amidoantrol i jego pochodne.

Przemiana nitrozoantrolu na odpowiadający mu amidoantrol może być skuteczniejsza zarówno zapomocą kwaśnych środków redukcyjnych, jak np. chlorek cynawy i kwas solny, lub też z udziałem siarkowodoru w środku alkalicznym. Niezależnie od powyższego sposobu 1,2-amidoantrol można otrzymać także przez redukcję benzol-azo-2-antrolu. Poniżej podaję wszystkie sposoby otrzymywania tej ciekawej zasady.

1. Redukcja nitrozoantrolu zapomocą chlorku cynawego i kwasu solnego.

Chlorek cynawy, rozpuszczony w stężonym kwasie solnym, już na zimno działa na nitrozoantrol bardzo energicznie. Przez zmieszanie tych dwu ciał mieszanina rozgrzewa się tak mocno, że uważałem za stosowniejsze użyć do reakcyi nitrozoantrolu w postaci pasty. Reakcyja przebiega ilościowo.

Sól sodowa 1,2-nitrozoantrolu (otrzymana z 20 g antrolu, bez uprzedniego jej wysuszenia, rozrabia się na pastę w 300 cm³ wody i następnie masa ta rozcieńcza się roztworem 25 g chlorku cynawego w 50 cm³ stężonego kwasu solnego. Wówczas opada ciemno-żółty nitrozoantrol, który wkrótce redukuje się na chlorowoderek amidoantrolu. Reakcyja kończy się zupełnie dopiero po upływie kilku godzin. Przebieg reakcyi można kontrolować w sposób następujący: Jak to już wyżej wzmiankowałem, nitrozoantrol daje w stężonym kwasie siarkowym indygowo zabarwienie, podczas gdy amidoantrol nadaje roztworowi w tych samych warunkach kolor brunatno-żółty. Opierając się na tej charakterystycznej różnicy zabarwień, można z łatwością określić, czy w wyjętej z całej masy próbki znajduje się jeszcze nitrozoantrol, czy też uległ już redukcji całkowitej. W pierwszym bowiem przypadku przez rozpuszczenie próbki w kwasie siarkowym otrzymamy niebiesko-indygowo zabarwienie, w drugim zaś—brunatne.

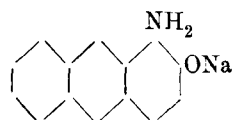
W powyższy sposób spreparowaną sól 1,2-amidoantrolu po odsączeniu na lejku przemywa się wodą, zakwaszoną kwasem solnym, dotąd, dopóki próbka jej po rozpuszczeniu w wodzie nie przestanie dawać nalotu cyny na błyszczącej blaszce cynkowej.

Otrzymany na tej drodze chlorowoderek amidoantrolu jest dość nietrwały.



2) Redukcja nitrozoantrolu za pomocą siarkowodoru w środowisku alkalicznym.

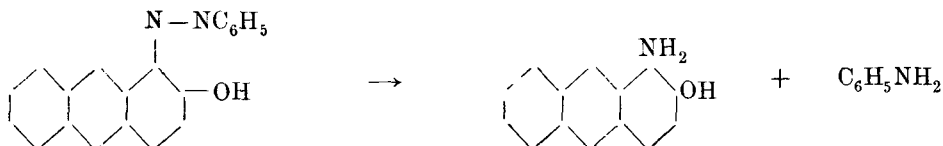
Do 100 g 5%-owej pasty nitrozoantrolowej dodaje się 20 cm³ 20%-owego ługu sodowego i rozcieńcza się mieszaninę 100 cm³ wody. Powstająca w ten sposób sól sodowa nitrozoantrolu przedstawia się po większej części w postaci ciemno-zielonego zawieszonego w płynie proszku. Bez uprzedniego filtrowania ogrzewa się powyższą mieszaninę na kąpeli wodnej do 50—60° i następnie puszcza się przez nią strumień siarkowodoru. Po jakimś czasie następuje pewien okres reakcji, gdy początkowo nierozpuszczalna sól sodowa nitrozoantrolu przechodzi całkowicie do roztworu. To stadyum reakcji można wyzyskać w celu przefiltrowania mieszaniny, co wydaje się nadzwyczaj celowym w tym przypadku, kiedy użyty do redukcji nitrozoantrol nie był zupełnie czysty. Przypuszczam, że w tym stadyum redukcji tworzy się prawdopodobnie sól sodowa amidoantrolu:



Po dalszym wpuszczaniu siarkowodoru do płynu, zabarwionego na kolor ciemno-brunatny, osiada wolny amidoantrol w postaci jasnożółtych blaszek. Zbiera się je na filtrze i przemywa wodą, zawierającą trochę siarczynu sodowego. Reakcja przebiega ilościowo.

3) Otrzymywanie 1,2-amidoantrolu z benzol-azo-antrolu.

Amidoantrol można łatwo otrzymać z benzol-azo-antrolu zarówno w kwaśnym, jak i alkalicznym środowisku:



5 g tego barwnika ogrzewa się w 50 cm³ alkoholu do wrzenia. Do tej mieszaniny dorzuca się małymi porcjami pyłek cynkowy i stężony kwas solny. Do zupełnego odbarwienia mieszaniny wystarcza około 10 cm³ stężonego kwasu solnego i 6 g pyłku cynkowego. Przez dodanie niewielkiej ilości wody i ogrzewanie można rozpuścić całkowicie nadmiar cynku, podczas gdy chlorowoderek amidoantrolu opada całkowicie. Otrzymany osad filtruje się, przemywa zakwaszoną HCl wodą. Daleko mniej można zalecać prowadzenie redukcji benzol azo-antrolowego barwnika z udziałem rozcieńzonego amoniaku i pyłku cynkowego.

4) Otrzymywanie czystego amidoantrolu i jego chlorowodoru.

Otrzymywanie 1,2-amidoantrolu w stanie czystym nastęcało wiele trudności: nie udawało mi się regenerować z chlorowodoru wolnego amidoantrolu w krystalicznej postaci i w stanie czystym bez zarzutu. Stosowałem



w tym przypadku zarówno zimny rozcieńczony roztwór octanu sodowego, jak i sodę, a także węglan kwaśny sodu. Po wyciągnięciu uwolnionej zasady i po odpędzeniu tego rozpuszczalnika powstawała brunatna ciemna masa, zawierająca źle wykształcone kryształki. Dopiero po kilku próbach wypracowałem metodę otrzymywania amidoantrolu w pięknej postaci krystalicznej. Redukcję nitrozoantrolu należy prowadzić za pomocą siarkowodoru w środowisku alkalicznym, powstający amidoantrol wyciągnąć eterem, eter możliwie szybko odpędzić, pozostawiając tylko niewielką ilość, i osiadające wskutek tego kryształy szybko odfiltrować i przemyć eterem. Wówczas amidoantrol ma postać pięknych błyszczących żółto-zielonych blaszek. Metoda ta wymaga szybkiego wykonywania poszczególnych operacji i zupełnie czystych produktów. W takim stanie amidoantrol jest ciałem trwałym, które daje się przechowywać na powietrzu bez zmiany.

W 140° zasada zaczyna ciemnieć, a w 150° rozkłada się, przybierając barwę ciemną.

Analiza potwierdza wzór $C_{14}H_{11}NO$:

0,1248 g dały 0,3645 g CO_2 i 0,0599 g H_2O
 0,1254 g „ 7,2 cm^3 azotu w 16° i pod ciśn. 716 mm.

	Obliczono na $C_{14}H_{11}NO$	Znaleziono
C	80,39	79,65
H	5,26	5,33
N	6,69	6,29

1,2-amidoantrol rozpuszcza się łatwo w alkoholu i eterze, w chloroformie natomiast dość trudno. Rozcieńczony ług potażowy lub sodowy, a także amoniak rozpuszczają go na zimno całkowicie. Roztwory posiadają zabarwienie słabo żółte.

W zwykłej temperaturze te roztwory alkaliczne są dość trwałe, jednak tylko w razie użycia zupełnie czystego amidoantrolu. Za ogrzaniem roztwór amoniakalny przybiera jakiś brzydki kolor. Z kwasem solnym amidoantrol daje trudno rozpuszczalną sól. W stężonym kwasie siarkowym rozpuszcza się, nadając roztworowi żółto-zielone zabarwienie, które wykazuje charakterystyczną ciemno-zieloną fluorescencyę. Jeżeli ogrzewać będziemy ten roztwór w kwasie siarkowym, to zielona barwa przechodzi w krwawo-czerwoną, jednocześnie znika fluorescencya. Przez traktowanie chlorowodoru amidoantrolu kwasem chromowym lub chlorkiem żelazowym powstaje ilościowo 1,2-antrachinon. Chlorowodorek i siarczan amidoantrolu są zabarwione na szaro-żółty kolor.

Chlorowodorek daje się łatwo otrzymać w postaci żółtawych igiełek, jeżeli surowy produkt działania chlorku cynawego i kwasu solnego na nitrozoantrol przekryształujemy z zakwaszonej HCl wody. W soli, otrzymanej w ten sposób, oznaczyłem zawartość chloru.

0.1508 g dały 0,0883 g AgCl.

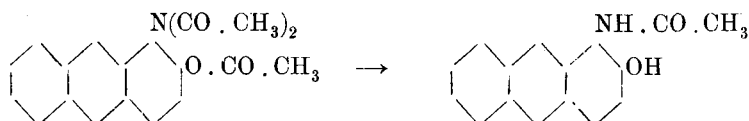


Obliczono na $C_{14}H_{12}NOCl$:	Znaleziono
Cl. 14,45	14,58

Przez traktowanie wodą sól amidoantrolu rozpada się na swe części składowe.

5) Acetylowe pochodne 1,2-amidoantrolu.

Bezwodnik kwasu octowego zamienia w obecności octanu sodowego amidoantrol na trójacetyloamidoantrol. Reakcyi towarzyszy wydzielenie się znacznej ilości ciepła, wskutek czego mając do czynienia z większymi ilościami mieszaninę należy studzić. Trójacetyloamidoantrol przez ogrzanie z rozcieńczonym alkoholowym ługiem potażowym przechodzi w jednoacetyloamidoantrol:



a) 1,2-trójacetyloamidoantrol.

Mieszaninę 3 g chlorowodoru amidoantrolu i 1 g sproszkowanego octanu sodowego obłano 30 cm^3 bezwodnika octowego i gotowano w przeciągu kwadransu z odwrótnie ustawioną chłodnicą. Gdy wlewamy zawartość kolby do wody trójacetyloamidoantrol osiada w postaci brunatnego oleju, który po jakimś czasie zastyga na masę krystaliczną. Otrzymany produkt można oczyścić przez krystalizację z mocnego alkoholu po uprzednim użyciu niewielkiej ilości węgla kostnego. Trójacetyloamidoantrol tworzy żółto-zielone blaski o p. t. 165°. Roztwór alkoholowy fluoryzuje niebieskawo.

- 1) 0,1543 g dały 0,4007 CO_2 i 0,0745 H_2O
 - 2) 0,1561 g „ 0,4117 CO_2 i 0,0782 H_2O
 - 3) 0,1610 g „ 0,4123 CO_2 i 0,0780 H_2O
- 0,2006 g „ 7,9 cm^3 azotu w temp 18° i pod ciśn. 720 mm.

Obliczono na $C_{20}H_{17}NO_4$:	Znaleziono:
	I II III
C. 71,60	71,93 71,74 71,53
H. 5,07	5,38 5,12 5,38
N. 4,18	4,30 — —

Powyższe wyniki analizy przemawiają za trójacetylową pochodną. Aby jednak stwierdzić z wszelką pewnością obecność trzech grup acetylowych, oznaczyłem ich ilość zapomocą mianowania.

W tym celu 0,6782 g zupełnie czystego trójacetyloamidoantrolu ogrzałem z 25 cm^3 alkoholu, 25 cm^3 wody i 50 cm^3 $\frac{1}{5}$ n. ługu potażowego z chłodnicą odwrótną na kąpeli wodnej; po jakimś czasie trójacetyloamidoantrol rozpuścił się całkowicie. Po upływie $1\frac{1}{2}$ godziny przerwałem ogrzewanie i ostudziłem przejrzysty żółty roztwór. Po dodaniu niewielkiej ilości fenolo-



ftaleiny oznaczyłem przez mianowanie $\frac{1}{5}$ n. kwasem szczawiowym nadmiar pozostającego po zmydleniu ługu. 0,6782 g trójacetyloamidoantrolu zużyło $21,75 \text{ cm}^3$ $\frac{1}{5}$ n. ługu potażowego, podczas gdy teoretycznie do zmydlenia trzech grup acetylowych potrzeba $30,36 \text{ cm}^3$ $\frac{1}{5}$ n. ługu.

Wobec tego, że zmydlenie dwu grup acetylowych wymaga $20,23 \text{ cm}^3$ $\frac{1}{5}$ n. KOH, należy przypuszczać, że podczas ogrzewania trójacetyloamidoantrolu w roztworze alkoholowym ługu potażowego zmydleniu ulegają jedynie dwie grupy acetylowe, podczas gdy trzecia pozostaje nietknięta. To przypuszczenie potwierdza się doświadczalnie w zupełności. Jeżeli obojętny roztwór, pochodzący od wykonanego powyżej mianowania, zakwasimy nadmiarem kwasu szczawiowego, to wkrótce zaczyna się krystalizować nowe ciało. Produkt ten po przefiltrowaniu, przemyciu wodą i wysuszeniu ważył 0,456 g. Bliższe badanie wykazało, że jest on 1,2-acetyloamidoantrolem.

(C. d. n.).

O chromalinie D.

Nowa zaprawa chromowa, szczególnie zdatna do utrwalania barwników w druku na wełnie, zwraca powszechną na siebie uwagę, mianowicie chromalina D, która według A. Abta okazuje działalność wyższą od octanu a nawet fluorku chromowego.

Przewagę tę chromalina zawdzięcza swej niepomiernej łatwej dysocjacji, pozwalającej na oddanie włóknu całkowitej ilości tlenku chromowego, czego w stosowaniu innych soli chromowych się nie osiąga.

W przeciwieństwie do bardzo trwałego octanu, opierającego się rozkładowi nawet w temperaturze ponad 100°C .; w przeciwieństwie do trwałego i bardzo kwaśnego fluorku, chromalina, w której tlenek chromowy połączony jest z ciałami organicznymi, reagującymi kwaśno w stopniu bardzo słabym, ulega dysocjacji pod wpływem samego rozcieńczenia i ogrzania z wodą. Sprawia to, że wszystek tlenek chromowy bierze udział w utrwaleniu barwnika na włóknie, za czem idzie wytrzymałość zabarwienia na folsz i pranie.

Przygotowanie chromaliny, sądząc z patentu francuskiego № 291 471, polega na redukcji kwasu chromowego zapomocą pomienionych, bardzo słabo kwaśnych ciał organicznych, takich, jak gliceryna i inne pochodne wielohydroksylowe szeregu tłuszczowego, w warunkach, pozwalających na częściowe tylko utlenienie tychże ciał.

Gliceryna, używana w otrzymywaniu innych zapraw chromowych (np. nitrooctanu chromu Witza) wyłącznie jako środek odtleniający, odgrywa tu równocześnie i drugą rolę, mianowicie kwasu. Pod powolnem działaniem kwasu chromowego w niskiej temperaturze rzeczony cień organiczny, wzięty w znacznym nadmiarze, utlenia się w produkty przejściowe, zdolne do łączenia się z pokaźną ilością tlenku chromu, dla którego rozpuszczenia, jak się okazało, wystarcza ilość minimalna kwasu bądź mineralnego, bądź organicznego. Owemi produktami przejściowymi są liczne kwasy, takie, jak kwas glicerowy, cukrowy, których znaczenie dla zaprawiania i drukarstwa wełny polega na nietrwałości związków z tlenkiem chromowym oraz niesłychanie łatwej rozpuszczalności tychże, skutkiem której możemy z wielką łatwością usunąć je z włókna zapomocą mycia.

Chromalina występuje w handlu w postaci płynu 25° Bé. Fabrykują ją dwie



firmy: Eberlé i s-ka w Stuttgarcie oraz A. Huillard w Suresnes. Pierwsza wytwarza ją i w postaci stałej, nawet w drobnych kryształach, bardzo łatwo rozpuszczalnych.

Płyn ów 25° Bé. zawiera zaledwie 7,5% tlenku chromowego, podczas gdy octan chromu 20° Bé. zawiera go 11,5%, a fluorek — 40%. Niemniej jednak praktyka stwierdziła, że wszystkie trzy zaprawy wymienione, użyte w jednakowej ilości, wydają zabarwienia jednakowe pod względem mocy i pełności odcienia.

Dzięki chromalinie podniosło się też znaczenie niektórych barwników, które z innymi zaprawami, dawały wyniki nieszczęśliwe. Np. z brunatem antracenowym osiągamy zapomocą chromaliny odcienie ciemne i pełne, podczas gdy barwy z octanem chromu są jasne i czerwone, a z fluorkiem — zielonkawe i niedość żywe.

Inny kolorysta, H. Kaeuffer, przyznając się zresztą do wykonania prób w warunkach odmiennych, mianowicie do użycia, podczas parowania drukowanej tkaniny, pary słabej, zamiast, jak Abt, pary pod ciśnieniem, zauważył wyższość chromaliny nad octanem, nie zaś nad fluorkiem chromowym; przyczem to samo stwierdził w przypadku innych barwników, takich, jak alizaryna S, błękit antracenowy, żółć R na prawie (fabr. badeńska) i czerń niebieska alizarynowa (fabr. Bayera). *igb.*

Dział patentowy.

PATENTY ROSSYJSKIE

Opracowane przez inż. W. Jakubowskiego.

Sposób otrzymywania mieszaniny do znaczenia (stemplowania) zwierząt.

Działanie mieszaniny polega na tem, że podczas znaczenia zwierząt mieszanina ta usuwa z danych miejsc skóry włos, pozostawiając nietkniętą skórę. Wynalazca stosuje mieszaninę potasowej lub sodowej soli-kwasu sulfoarsenowego oraz soli potasowców lub wapniowców z kwasem sulfoocyanowym, które to dwie sole następnie miesza z gliceryną, taniną i dziegciem lub olejem. Recepta podana za najlepszą jest następująca: Sulfocyanianu potasowego 8 części, sulfoocyanianu baru 3 części, sulfoocyanianu potasu 1 część, gliceryny 30 części, taniny 1 część, dziegciu lub oleju 20 cz.

Treść patentu. Sposób otrzymywania mieszaniny, do znaczenia zwierząt, która to mieszanina otrzymuje się przez zmieszanie potasowej lub sodowej soli kwasu sulfoarsenowego, oraz soli metali alkalicznych i ziem alkalicznych kwasu sulfoocyanowego, — z gliceryną, taniną i dziegciem lub olejem.

(Pat. № 9863 z dnia 31/III 05 st. st. zameldowany 30/X 03 st. st. — I. E. Palmer w Dunedi, Nowa Zelandya).

Sposób otrzymywania prochu bezdymnego.

Celem propowanego sposobu jest otrzymywanie nitrocelulozy z ściśle określoną procentową zawartością azotu, zaś wykonanie polega na mieszanii dwu lub więcej gatunków nitrocelulozy, z których każdy rozpuszcza się w innym rozpuszczalniku i każdy zawiera wiadomą procentową ilość azotu. Chcąc, na przykład, otrzymać nitrocelulozę, zawierającą 13,25% azotu, i mając w rozporządzeniu dwa gatunki nitrocelulozy, np. z zawartością 13,75% azotu, i z zawartością 12,75%, — rozpuszczamy pierwszy gatunek w acetonie (jest on, jak wiadomo, praktycznie nierozpuszczalny w mieszaninie spirytusu i eteru) — drugi zaś w mieszaninie eteru i spirytusu, poczem dopiero miesza się te dwa roztwory w właściwym stosunku (np. w danym przypadku — w równych ilościach); otrzymana w ten sposób masa jest zupełnie zadawalająca.



Treść patentu (który został wydany z tem ograniczeniem, że zarządy państwowe wojenne — jak lądowe tak morskie, — nie podlegają ograniczeniom wynikającym z patentu, t. j. że moc patentu na te zarządy nie rozciąga się): Sposób otrzymywania prochu bezdymnego ze ściśle i z góry określoną procentową zawartością azotu nitrocelulozy o różnym stopniu nitracji polega na tem, że nitroceluloza o wyższej zawartości azotu (piroksylina № 1) zostaje rozpuszczona w acetonie, zaś nitroceluloza o niższej zawartości azotu — w mieszaninie spirytusu i eteru, — poczem dopiero te roztwory miesza się we właściwych stosunkach.

(Pat. № 9864 z dnia 31/III — 05 st. st. zameldowany dnia 12/VI—03, International Smokeless Powder & Chemical Co — w Filadelfii).

Sposób otrzymywania białej farby ołowianej.

Sposób polega na tem, że tlenek ołowiu (glejtę) rozciera się w obecności wody z chlorkiem sodu, poczem w ten sposób otrzymany produkt, składający się z chlorku ołowiu, wodzian ołowiu i ługu sodowego, po usunięciu tego ostatniego bądź to zapomocą kwasu siarczanego, bądź to zapomocą ałunu lub siarczanu glinu — doprowadza się do obojętnej lub słabo kwaśnej reakcyi. Potem produkt ten należy przemyć, wysuszyć i roz mieszać z jakim bądź olejem wysychającym.

Trwałość białego koloru otrzymanej w ten sposób farby wynalazca tłumaczy korzystnem działaniem kwasu siarczanego lub wspomnianych wyżej jego soli, które to działanie polega na przeprowadzeniu wodzianu ołowiu w siarczan ołowiu, wobec czego ostateczny produkt składa się właściwie z mieszaniny chlorku ołowiu z siarczanem ołowiu. Nadmierne stosowanie kwasu siarczanego, którego rezultatem jest przeprowadzenie w siarczan ołowiu także i chlorku ołowiu, — nie jest zalecane przez wynalazcę, albowiem wtedy farba, składająca się tylko z siarczanu ołowiu, słabo przystaje do przedmiotów i dlatego z dobrym skutkiem używana być nie może. Dokładnej recepty patent nie podaje.

Treść patentu. Sposób otrzymywania białej farby ołowianej, składającej się z chlorku ołowiu i siarczanu ołowiu, tem się odznacza, że mieszanina chlorku ołowiu i wodzianu ołowiu, otrzymana w znany sposób przez rozcieranie glejty z roztworem chlorku sodu — miesza się z roztworem kwasu siarczanego, siarczanem glinu lub ałunem, w roztworze, które to substancye dodają się aż do obojętnej lub słabo kwaśnej reakcyi, — poczem produkt zostaje przemyty.

(№ 9866 z dnia 31/III 1905 r. st. st: — zameldowany 12/VIII 1003. Farbwerke W. A. Hospelt G. m. b. H. Koeln-Ehrenfeld. Niemcy).

Sposób oczyszczania wody.

Proponowany sposób daje możność usunięcia z surowej wody, mającej służyć w następstwie do kotłów parowych, — domieszek tworzących kamień kotłowy, wobec czego ten ostatni wcale nie powstaje. Oddzielenie uskutecznia się w ten sposób, że domieszki łączą się w kształt dużych i zbitych bryłek, wobec czego mechaniczne wydzielenie ich nie przedstawia żadnej trudności. Sposób polega na tem, że do wody dodaje się od 0,3% do 0,4% proszku, przygotowanego jak niżej — następnie, jak zwykle, dodając obliczoną na zasadzie analiz ilość wapna i sody — nadaje się wodzie reakcyę słabo zasadową, której moc warunkuje się i określa procentową zawartością wapna w wspomnianym proszku, — poczem surowa woda, zawierająca w sobie wspomnianą substancję w postaci zawieszzonego osadu, zostaje mieszana przez pewien (niedługi) czas zapomocą przepuszczanego przez nią powietrza i uwolniona od nadmiaru wapna przez nasycenie jej gazami z pieca koksowego. Powodujące twardość wody połączenia wapnia i magnezu osadzają się na cząsteczkach dodanej substancyi w postaci grubych zbitych bryłek, szybko opadających na dno, wobec czego oddzielenie powodujących twardość wody substancyj zostaje uskutecznione przez zwykłe filtrowanie. Proszek,



o którym mowa wyżej, przygotowuje się z dobrze przepalanej cegły lub żuźla, szkła, i t. p., które to materyały miały się na bardzo miłąką mąkę i w tej postaci mieszają z 20% wapna gaszonego oraz nadmiarem wody; można też do wspomnianej mąki dodać wprost mleka wapiennego; następnie mieszaninę odparowuje się do suchości, przy czem na każdej cząsteczce mąki osiada warstwami współśrodkowymi wapno, co też, zdaniem wynalazcy, powoduje wzmiankowane doskonałe działanie proszku.

Treść patentu. Sposób oczyszczania wody polega na tem, że do wody dodaje się mieszaniny, składającej się z mielonych substancyj nierozpuszczalnych (cegła, szkło lub t. p.) wraz z wapnem i wodą, przy czem mieszanina ta przygotowuje się uprzednio w ten sposób, że zmielone nierozpuszczalne substancje traktuje się mlekiem wapiennym i potem suszy; mieszanina ta zostaje wrzucona do wody, przeznaczonej do zmiękczenia, poczem całą ciecz miesza się dokładnie strumieniami powietrza, osadza nadmiar wapna przepuszczaniem przez ciecz produktów spalania i odcedza osad po uprzednim odstaniu.

(№ 9874 z dnia 31/III 1905 r. st. st. zameldowany 6/IX 1903 r. st. st. — H. Breyer i A. Jurnitschek von Wehrstedt—Austria).

Przegląd literatury chemicznej.

Czerń kamieszowa do druku na zaprawie naftolowej.

Celem zaradzenia ujemnemu wpływowi parowania na żywość czerwieni parani-troanilinowej, podczas utrwalania czerni kamieszowej P. Wiktorow z Iwanowo-Wo-zniesieńska wypracował przepisy na takąż czerń bez pomocy parowania. O tej czerni żelazawej była już wzmianka w „Chemiku Polskim“ (r. 1903 str. 882). Obecnie zaś wskutek ogłoszenia listów ochronnych, złożonych w swoim czasie Towarzystwu Przemysłowemu w Mulhouse przez pomienionego kolorystę ¹⁾, ujawnione zostały przepisy z poprawkami, z których na uwagę zasługują następujący.

Czerń kamieszowa W. 45 kg wyciągu z drzewa kamieszowego 30° Bé. ogrzewamy z 23 kg kwasu octowego 6° Bé, 15 kg siarczynu potasowego 45° Bé. i 27 kg siarczanu żelazawego aż do zupełnego rozpuszczenia ostatniej soli. Po ostudzeniu mieszamy 10 kg otrzymanej czerni W z 5 l wody oraz 15 kg roztworu gumy tragantowej, albo też papki krochmalowej, bezwarunkowo świeżo przyrządzonej.

Po wysuszeniu przepuszczamy tkaninę przez kąpiel, zawierającą na 1 l wody w 62° C. 20 g dwuchromianu sodu i 20 g wodzianu sodu 36° Bé., wreszcie pierzemy i mydlimy.

Otrzymana w ten sposób czerń bez pomocy parowania nie jest dość mocna, pełna, ażeby mogła zastąpić „parową“ we wszystkich przypadkach; przeciwnie, znajdzie ona zastosowanie we wzorach o małym polu czerni. W innych zaś wzorach, gdzie znaczna jest ilość czerni, trzeba pozostać przy dotychczasowej czerni kamieszowej „parowej“, takiej np., jaką wskazał J. Langer z Pabianic ²⁾.

Farba macierzysta. 8 kg krochmalu, 7 kg mąki, 4 kg dekstryny, 34 l wody, 6 kg roztworu adragantu ^{1/10}, 36 kg ekstraktu kamieszowego 30° Bé., 6,75 kg ekstraktu kwercytronowego 30° Bé., 27 kg kwasu octowego, 3,5 kg oliwy. Po ugotowaniu dodać 6,750 kg chloranu potasowego.

¹⁾ Bulletin d. l. Soc. Ind. Mulhouse, 1905, str. 40 — 54.
Soc. Ind. d. Mulhouse, 1902, str. 156

²⁾ Bulletin de la



Czerń do druku. 30 *kg* farby macierzystej i 10 *kg* nitrooctanu chromu 30° Bé, przygotowanego z 24 *kg* dwuchromianu potasu, 32 *l* wody, 27,520 *kg* kwasu azotowego 35° Bé. (małemi porcyami, mieszając dokładnie), 39,6 *kg* kwasu octowego 6° Bé. i 7,6 *kg* gliceryny (białej) 28° Bé.

Po wyparowaniu w kotle Mathera i Platta w 122° C. tkanina zostaje przepuszczona przez 1½-ową kąpiel z dwuchromianu w 60° C.

Co zaś dotyczy szkodliwego wpływu parowania na tło czerwone, to praktyka wykazała, że jego żywość może być zachowana przez odpowiednie chlorowanie.

igb.

Sposób utrwalenia barwników bezpośrednich w druku.

Dla podniesienia małej trwałości, którą posiadają barwniki bezpośrednie, jeśli je stosujemy nie w farbowaniu, lecz w druku, kolorysta Wilhelm z Sierpuchowa poleca poddawanie tkaniny parowaniu silnie wilgotnemu, kierując parę przez wodę, albo też dodawanie ciał hygroskopijnych do farby drukarskiej. Oczywiście drugi ten sposób jest dogodniejszy, gdyż pozwala na użycie parowania zwykłego, a z szeregu ciał wchłaniających wilgoć, które były próbowane, najskuteczniejszymi okazały się azotan amonowy i gliceryna.

Skład farby drukarskiej jest następujący: 30 *g* błękitu dwuaminowego, 10 *g* sody Solvaya, 500 *g* roztworu adragantu, 50 *g* gliceryny i 350 *g* azotanu amonu 23° Bé.

Domieszka obu tych ciał podnosi w dwójnasób moc odcienia niebieskiego, wskutek czego możemy ilość barwnika zmniejszyć, silniej go utrwalić na włóknie i co zatem idzie, uzyskać tło bielsze, ponieważ podczas mydlenia tkanina puszcza mniej farby.

Niestety tylko dwa barwniki, pomieniony błękit dwuaminowy i błękit Kongo 2 B, dają tu wynik względnie dobry; do innych zaś sposób powyższy się nie stosuje. (Bulletin d. l. Soc. Ind. d. Mulhouse. 1905, str. 46—47).

igb.

Oznaczenie czystego kauczuku w wyrobach kauczukowych.

Th Budde opracował następującą metodę oznaczania czystego kauczuku, opartą na nierozpuszczalności czterobromku kauczuku w chlorku węgla. 1 *g* analizowanego przedmiotu wrzuca się do kolbki o ściśle wymierzonej objętości 100 *cm*³ i oblewa pewną ilością CCl₄, kiedy kauczuk rozpuści się zupełnie dodaje się tyle chlorku węgla, aby otrzymać 100 *cm*³ roztworu. 10 *cm*³ tego roztworu filtruje się przez szklaną watę, którą się przemywa taką ilością chlorku węgla, aby w przesączu otrzymać 50 *cm*³ roztworu. Do tego przesączu dolewa się 50 *cm*³ roztworu bromu, który przygotowuje się oddzielnie przez rozpuszczenie 16 *g* Br i 1 *g* J w 1000 *cm*³ CCl₄. Po jakimś czasie osiada czterobromek kauczuku w postaci masy żelatynowatej. Do zawartości kolbki dolewa się po odstaniu się płynu 50 *cm*³ absolutnego alkoholu, przez co czterobromek kauczuku przechodzi w trwalszą białą odmianę. Osad oddziela się od płynu przez filtrowanie, przemywa mieszaniną 2 cz. CCl₄ i 1 cz. absolutnego alkoholu i suszy w 60°, poczem waży się otrzymaną substancję. 456 *g* czterobromku kauczuku odpowiada 136 *g* czystego kauczuku.

(Th. Budde. Pharm. Ztg. 50, 432).

Fr. Zn.

O krochmalu.

L. Maquenne i E. Roux przedsięwzięli szereg doświadczeń z krochmalem i na zasadzie otrzymanych rezultatów, a także teoretycznych rozumowań doszli do wniosku, że krochmal naturalny nie jest ciałem jednorodnym, lecz mieszaniną dwu substancyj. Jedna z nich jest identyczna ze znaną „amylocelulozą“, rozpuszcza się dość znacznie w gorącej wodzie, całkowicie zaś w przegrzanej. Amyloceluloza pod wpływem jodu barwi się na niebiesko; przez działanie wyciągu jęczmiennego można ją całkowicie za-



mienić na maltozę. Amyloceluloza w pewnych granicach temperatury może istnieć w obecności nadmiaru wody w postaci płynnej i stałej. Druga część składowa krochmalu, której procentowa zawartość jest mniejsza niż amylocelulozy jest ciałem śluzowatym, nierozpuszczalnym w wodzie; z jodem nie daje żadnego zabarwienia, pod wpływem wyciągu jęczmiennego nie przetwarza się na cukier. Tej części składowej zawdzięcza krochmal swą zdolność do tworzenia galaretowatej masy w obecności wody i alkaliów. Autorowie proponują dla tej substancji nazwę „amylopektyny⁴”. Działanie rozpuszczających fermentów na kłajster krochmalowy rozciąga się tylko na amylopektynę; trzeba je zatem ściśle odróżniać od działania dyastazy na krochmal, które stosuje się jedynie do amylocelulozy.

(L. Maquenne i E. Roux. C. r. d. l'Acad. d. Sciences).

Fr. Zn.

Oznaczenie neonu i helu w powietrzu.

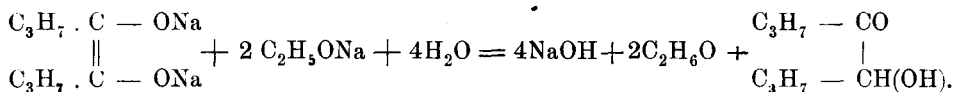
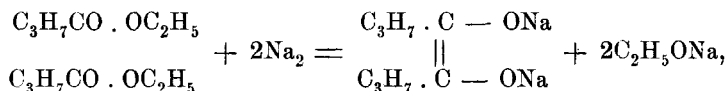
Węgiel drzewny pochłania w temperaturze -100° powietrze, nie absorbując ani odrobiny neonu i helu. Na tej własności węgla polega sposób wyosobnienia tych dwu pierwiastków z powietrza. Tą drogą otrzymano całą zawartość helu i neonu z 18 l powietrza. Ponieważ w temperaturze płynnego powietrza węgiel drzewny pochłania całkowicie neon, można więc rozdzielić oba gazy i wymierzyć objętościowo ich zawartość w powietrzu. Okazało się, że 80 790 objętości powietrza zawiera 1 objętość neonu, 245 300 objętości powietrza 1 objętość helu. Procentowo (na wagę) można zawartość tych gazów w powietrzu wyrazić w następujących liczbach: 0,0000086% neonu i 0,00000056% helu.

(Wiliam Ramsay. Proc. Royal. Soc. 76, 111—14).

Fr. Zn.

Działanie sodu na estry kwasów jednozasadowych szeregu tłuszczowego.

Przez działanie sodu na ester etylowy kwasu octowego tworzy się ester acetooctowy, mający tak poważne znaczenie w syntezach organicznych. Pożądanem więc było otrzymanie analogicznych związków z estrów kwasów wyższych, wszystkie jednak usiłowania dotychczasowe speliły na niczem: wśród reakcji powstawały produkty bez określonego punktu wrzenia. Natomiast dobrze znane są reakcje sodu na estry kwasów jednozasadowych w obecności alkoholu suchego lub wilgotnego eteru. W pierwszym przypadku powstaje z estru $R \cdot CO \cdot OC_2H_5$ alkohol $R \cdot CH_2OH$, w drugim obok alkoholu powstaje w znacznej ilości glikol $R \cdot CH \cdot OH$ — (OH) — R . Wobec tych dwu faktów należało przypuszczać, że reakcja między sodem a samym estrem bez wody i bez alkoholu powinna przebiegać również łatwo. Po kilku próbach udało się pp. Bouveault i Locquin wypracować metodę, zapomocą której z estru kwasu masłowego otrzymali butyroinę, jako główny produkt reakcji (80%), przebiegającej według wzorów:



Jedynymi ubocznymi produktami reakcji były dwubutyryl w niewielkiej ilości i bardzo mało produktu, powstającego wskutek kondensacji butyroiny. W zupełnie analogiczny sposób otrzymali autorowie kaproinę z estru kapronowego. Metoda, wypracowana przez Bouveaulta i Locquina może być uważana za nowy sposób syntezy zowania z drugorzędowych glikoli i α dwuketonów symetrycznych.

(Bouveault i Locquin. C. r. d. l'Ac. Paris 140, str. 1593).

Fr. Zn.



Fenylowanie fenolów.

Metoda zwykła, według której można z łatwością alkilować fenole, nie nadawała się dotychczas do fenylowania tych związków; nie można było np. wytworzyć fenolowego eteru przez działanie bromku fenylu na fenolat sodu, podczas gdy bez najmniejszych trudności udawało się otrzymać $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ przez działanie jodku metylu na fenolat sodu.

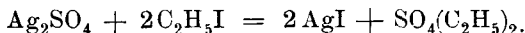
Jeżeli jednak do mieszaniny haloidku fenylu i fenolatu sodu lub potasu dodamy niewielką ilość miedzi, to reakcja zachodzi nadzwyczaj gładko. Z zupełnie dobrą wydajnością (87 – 90%) w przeciągu 2—3 godzin można otrzymać odpowiedni eter aromatyczny. Tą drogą dają się fenyłować pochodne fenolów i fenole wielowartościowe. Dotychczas otrzymano według nowej metody następujące związki: eter fenylowy $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, eter o-metoksyfenylowy $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ (z gwajakolu), kwas fenylosalicylowy $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$, eter m-nitrofenylowy $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, eter dwufenylowy hydrochinonu $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ i eter trójfenylowy floroglucyny $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3$. W najbliższych badaniach Ullman i Sponagel obiecują rozszerzyć zakres tej reakcji.

(Ullman i Sponagel. Ber. **38**, 2211).

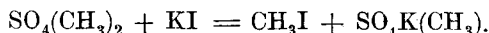
Fr. Zn.

O łatwym sposobie otrzymywania haloidków alkylów ¹⁾.

Przez działanie haloidków alkylów na siarczan srebra w rurze zatopionej otrzymuje się, jak wiadomo, estry obojętne kwasu siarkowego, np.



Reakcja ta w kierunku odwrotnym dotychczas nie była wykonana. W najnowszym numerze „Berichtów“ R. F. Heinland i Karol Schmid donoszą, że reakcję tę z łatwością wykonać można, o ile się działa siarczanem dwumetylu lub dwuetylu na haloidki metalów w roztworze wodnym, udział w reakcji bierze w ten sposób jedna grupa alkylowa, np.:



Grupa alkylowa soli kwasów alkylosiarkowych w roztworze wodnym nie reaguje na haloidki metalów; o ile jednak ogrzejemy suchą mieszaninę powyższych związków, np. metylosiarczanu potasu i haloidków potasowców, wtedy zachodzi reakcja, lecz otrzymywać w ten sposób można tylko chlorek metylu; w próbach otrzymywania bromku metylu wytwarza się dużo produktów ubocznych, a jodki na skutek ogrzewania natychmiast wydzielają obficie parę jodową.

Na skutek ogrzewania suchych chlorku lub bromku potasu z siarczanem dwumetylu, otrzymuje się chlorek lub bromek metylu, lecz równocześnie tworzą się i związki uboczne, a jodek potasu w tych warunkach natychmiast wydziela jod.

Sposób otrzymywania haloidków alkylowych zapomocą wspomnianych siarczanów alkylowych jest nadzwyczaj prosty; haloidki otrzymuje się od razu w stanie czystym, a wydajność jest niemal ilościową. W celu otrzymania np. jodku metylu, należy rozpuścić jodek potasu w równej ilości wody i słabo roztwór ten ogrzewając, dolewać obliczoną ilość siarczanu dwumetylu; jodek metylu niezwłocznie destyluje się w stanie czystym. Próba, wykonana ze 100 g jodku potasu, 100 g wody i 80 g siarczanu dwumetylu, dostarczyła 79 g jodku metylu o p. w. 43°. Wydajność teoretyczna równa się 85 g. Otrzymywanie haloidków etylu postępuje w mniej szybkim tempie, ale z również korzystnym rezultatem.

(Heinland i Schmid. Ber. **38**, 2327).

W.

¹⁾ Podane do opatentowania dnia 16/II-1905.



Kwasowość kupnego alkoholu etylowego.

Alkohol etylowy przez zetknięcie z powietrzem ulega utlenieniu aż na kwas octowy, wskutek czego cały płyn nabiera własności kwaśnych. Kwasowość takiego alkoholu ulega w przeciągu dość krótkich okresów czasu wyraźnym wahaniom. Zdaje się, że wahania te pochodzą przedewszystkiem stąd, że szybkość utleniania się alkoholu jest inna, niż szybkość, z jaką zasada szkła zobojętnia powstający kwas octowy. Próby alkoholów, bardzo długo stojących w naczyniach szklanych, nie zawierały nigdy więcej kwasu wolnego, jak 0,05 g na litr. Po wlaniu tych alkoholów do innych balonów szklanych kwasowość ich ulegała zawsze wahaniom. Gatunek szkła odgrywa w tym procesie też znaczną rolę: w zielonych butelkach kwasowość wzrasta szybciej, niż w białych.

Fr. Zn.

(René Duchemin i Jacques Dourlen, C. r. d. l'Acad. d. Soc. 140, 1466).

Powstawanie radu z uranu.

Chcąc przekonać się, czy rzeczywiście, jak to ogólnie jest przyjęte, rad powstaje z uranu, Fryderyk Soddy oczyścił 1 kg azotanu uranu od radu i przechowywał tę sól w zamkniętym naczyniu. Po 500 dniach wypompowane z tego naczynia powietrze posiadało przewodnictwo prawie 100 razy większe, niż początkowo. Dokładniejsze badania wykazały, że powstająca tu emanacja jest emanacją radową. A więc fakt powstawania radu z uranu jest dowiedziony. Chodzi tylko o to, że po upływie 18-u miesięcy powstało radu znacznie mniej, niż to wypadło z obliczenia. Dlatego też Soddy przypuszcza, że przekształcenie uranu na rad zachodzi nie bezpośrednio, lecz przebiega szereg faz przejściowych, produkty przejściowe są jednak tak nietrwałe, że przeciąg czasu, który trwało doświadczenie, jest krótszy od czasu ich istnienia.

(Philosoph. Mag. 9, 768).

Fr. Zn.

Oznaczenie gliceryny.

Praktyka laboratoryjna rozporządza kilku metodami ilościowego oznaczania gliceryny w tłuszczach, olejach, mydłach, w winie, piwie i wreszcie we wszystkich płynach, które z jakiegokolwiek bądź względów mogą zawierać glicerynę. Najwięcej rozpowszechnioną jest metoda Benedikta i Zsigmondy, polegająca na utlenieniu (KMnO₄) gliceryny na kwas węglowy i szczawiowy ($C_3H_8O_3 + 6O = C_2H_2O_4 + CO_2 + 2H_2O$) i oznaczeniu ilości tego ostatniego kwasu zapomocą mianowania nadmanganianem potasu.

W winie i piwie oznaczają zwykle zawartość gliceryny przez odparowanie płynu po uprzednim dodaniu do niego wapna w celu usunięcia kwasów, cukru i innych części składowych i przez wyciągnięcie eterem czystej gliceryny z pozostającej po tem odparowaniu masy. Otrzymaną w ten sposób glicerynę waży się bezpośrednio. Dlatego też wprowadzono do niej pewną zmianę: glicerynę oddziela się nie przez ekstrakowanie eterem, lecz przez kilkakrotne odpędzanie w temperaturze 118°. W otrzymanym w ten sposób destylacie oznacza się zawartość gliceryny metodą Benedikta i Zsigmondego. Obok tej metody, podanej przez Partheila, istnieją jeszcze metody Trailla i Hellera, które zasadniczo nie różnią się od poprzedniej, wprowadzając jedynie pewne drobne zmiany w celu uproszczenia manipulacyj analitycznych. Odrębną jest metoda Benedikta i Cantora, polegająca na zamienianiu gliceryny na ester octowy przez gotowanie płynu, zawierającego glicerynę z nadmiarem bezwodnika octowego i w obecności stopionego octanu sodowego w przeciągu 1½ godziny. Po starannem zobojętnieniu płynu ester gliceryny zmydla się oznaczoną ilością normalnego ługu sodowego, którego nadmiar oznacza się przez mianowanie normalnym HCl. Metodę tę można stosować tylko wobec znacznej zawartości gliceryny (65%).

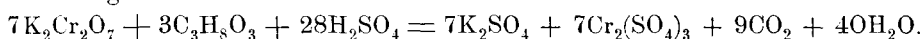
Z pośród innych metod zasługuje na wzmiankę metoda Labordea, stosowana na stacyi rolniczej w Bordeaux. Przez ogrzewanie gliceryny ze stężonym kw. siarkowym



otrzymuje się węgiel, który się suszy i oznacza przez proste ważenie. Działanie H_2SO_4 na glicerynę odbywa się według wzoru: $C_3H_8O_3 + H_2SO_4 = C_3 + SO_2 + 5H_2O$. Oznaczając tą drogą glicerynę w mydlach, należy przede wszystkim strącić kwasy tłuszczowe zapomocą siarczanu cynkowego. Po przefiltrowaniu dodaje się do przesączu kilka kropli H_2SO_4 i odparowywa roztwór na piasku. Kiedy pozostaje już tylko jakieś 30 cm^3 dodaje się $5-6\text{ cm}^3$ stężonego kw. siarkowego, zakorkowuje naczynie korkiem gumowym ze szklaną długą rurką i ogrzewa na piasku do 150° . W tej temperaturze gliceryna utlenia się na węgiel, który po starannem przemyciu suszy się na filtrze i waży. 1 g węgla = $2,555\text{ g}$ gliceryny.

Istnieje także metoda fizyczna. Polega ona na następującej zdolności mieszaniny fenolu i gliceryny. Mieszanina rozpuszcza się zupełnie czysto w pewnej oznaczonej ilości wody; jeżeli jednak powiększymy ilość wody, to roztwór mętnieje. Sposób postępowania dla oznaczenia gliceryny tą drogą jest następujący: 10 g płynu, w którym ma być oznaczona gliceryna i 6 g stopionego fenolu umieszcza się w 100 cm -owej kółbce. Z biuretki dodaje się 5%-owego roztworu fenolu w wodzie dotąd, dopóki mieszanina nie zmętnieje całkowicie. 100%-owa gliceryna wymaga do zmętnienia $28,15\text{ cm}^3$ 5%-owego roztworu kwasu karbolowego; z całego szeregu pomiarów wypływa, że dla jednoprocetowej gliceryny wystarcza do wywołania tego samego efektu $0,39\text{ cm}^3$ roztworu fenolu. Jeżeli więc w danym mianowaniu zużyto $Q\text{ cm}^3$ roztworu kw. karbolowego, jeżeli przez n oznaczymy różnicę między procentową zawartością gliceryny w danym płynie a w 100%-owej glicerynie, to możemy zestawzić bardzo proste równanie: $Q + n \cdot 0,39 = 28,15$, stąd $n = \frac{28,15 - Q}{0,39}$.

Najdokładniejszą wydaje się jednak następująca metoda, opracowana bardzo szczegółowo przez K. Brauna i polegająca na utlenieniu gliceryny dwuchromianem potasu według równania:



Do utlenienia bierze się oznaczoną ilość dwuchromianu potasu, którego nadmiar oznacza się zapomocą mianowania tiosiarczanem sodowym.

Przed rozpoczęciem analizy z roztworu usuwamy wszystkie substancje, które mogłyby redukować dwuchromian potasu, przede wszystkim zaś wszelkie sole kwasu chlorowodorowego. Najlepiej jest postępować w ten sposób. Starannie oczyszczony tlenek srebra umieszcza się w cylindrze z korkiem szlifowanym i po dodaniu doń 25 cm^3 badanego płynu klóci się mocno mieszając. Wskutek tego powstaje chlorek srebra, jeżeli w danym do analizy płynie znajdowały się jakiegokolwiek chlorki. Potem dodaje się kilka kropli octanu ołowu, aby usunąć substancje organiczne zanieczyszczające roztwór. Przez dodanie H_2SO_4 usuwa się ołów. Wreszcie w celu dokładniejszego usunięcia przypuszczalnych kwasów organicznych dosypuje się $CaCO_3$, a następnie wrzuca się trochę węgla, poczem dopełnia się roztwór wodą do pewnej określonej objętości. Po zupełnem odstaniu się rozpuszcza się 5 cm^3 otrzymanego roztworu w 50 cm^3 wody, miesza się z 100 cm^3 mianowanego $K_2Cr_2O_7$ ($68,60\text{ g}$ w 1000 cm^3 roztworu, inaczey $1\text{ cm}^3 - 0,092\text{ g}$ gliceryny) i do tej mieszaniny dolewa się 10 cm^3 stężonego H_2SO_4 . Naczynie, zawierające tę mieszaninę ogrzewa się godzinę na kąpieli wodnej, jeżeli zabarwienie $K_2Cr_2O_7$ znika, należy dodać nową porcję tej soli. Jeżeli po upływie kwadransa żółte zabarwienie nie znika, dodaje się wtedy po ostudzeniu płynu ługu dla zobojętnienia kwasu. Aby rozpuścić powstający przy tej operacji tlenek chromu dolewa się po kropli kwasu solnego, wreszcie po dodaniu jodu potasu dodaje się 5 cm^3 stężonego kw. solnego. Wydzielony jod mianuje się wobec krochmalu zapomocą $Na_2S_2O_3$.

Metoda ta pozwala jeszcze wprowadzić jedną zmianę: zamiast nadmiaru $K_2Cr_2O_7$ można wprost oznaczyć ilość CO_2 , która powstała przez utlenienie, gliceryny. Kółbę,



w której odbywa się utlenienie, łączy się z chłodnicą, której zgięty koniec zanurza się w roztworze KOH. Podczas gotowania mieszaniny utleniającej CO_2 przechodzi przez chłodnicę do KOH. Po skończonej reakcji do ługu, który pochłoniął CO_2 dolewa się gorącego roztworu BaCl_2 , a powstający BaCO_3 oddziela się i starannie przemywa, po czym sól tę rozpuszcza się w oznaczonej ilości mianowanego kw. solnego, którego nadmiar mianuje się ługiem wobec fenoloftaleiny.

(K. Braun. Chem. Ztg. № 57, 1005, str. 765).

Fr. Zn.

Oznaczanie objętościowe NaOH w obecności Na_2CO_3 .

Sposób oznaczania Na_2CO_3 , jako domieszki, znajdującej się w sodzie gryzącej, podał Cl. Winkler. Sposób jest następujący: Najpierw oznaczamy ogólną zasadowość preparatu, mianując roztwór kwasem mineralnym w obecności oranżu metylowego, jako wskaźnika. Następnie do drugiej porcji roztworu dodajemy BaCl_2 i mianujemy kwasem szczawiowym w obecności fenoloftaleiny. Dodatek BaCl_2 ma na celu strącenie CO_3 w postaci nierozpuszczalnego BaCO_3 . Ktokolwiek tem się zajmował, ten ma pojęcie, jak trudno jest rozstrzygnąć, kiedy uważać mianowanie kwasem szczawiowym za skończone, ponieważ roztwór zrazu szybko, następnie coraz wolniej zabarwia się na czerwono. Dla uniknięcia tego zjawiska, mogącego nieraz prowadzić do błędów, podręczniki radzą dodawać pewien nadmiar BaCl_2 , lecz nie wskazują wyraźnie, jakie znaczenie ma ten związek.

Wiadomo, że czysty BaCO_3 , zawieszony w wodzie, wykazuje odczyn alkaliczny. Należałoby stąd wyprowadzić wniosek, że BaCO_3 ulega hydrolitycznemu rozszczepieniu. Jeżeli jednak do roztworu dodamy odpowiedni nadmiar BaCl_2 , tak, żeby jony Ba znajdowały się wciąż w dostatecznej koncentracji, to wtedy rozszczepienie CaCO_3 zostanie znacznie zmniejszone, co okaże się w trwałości odczynu obojętnego wobec fenoloftaleiny.

Badania d-ra Nowotnego wykazują, że dla kwasu solnego dostateczny jest w tym celu dodatek 0,01 n. BaCl_2 . Podczas mianowania jednak roztworu NaOH z zawieszonym BaCO_3 zapomocą kwasu szczawiowego koncentracja taka okazuje się niewystarczającą: potrzeba znacznie większej ilości BaCl_2 , ażeby otrzymać wyraźną zmianę zabarwienia.

Wspomniany badacz przypuszcza, że przyczyną tu jest kw. szczawiowy. Podczas mianowania kwasem szczawiowym roztworu NaOH w obecności BaCO_3 zobojętniają się najpierw OH powstałe z NaOH i tworzą silnie zdysocjowaną obojętną sól szczawianu sodu, a następnie powstają nowe OH, pochodzące z rozszczepienia BaCO_3 .

Koncentracja Ba byłaby wystarczająca, gdyby jony Ba pozostały wolnymi, lecz ponieważ w roztworze już znajduje się szczawian sodu, więc Ba łącząc się z C_2O_4 przechodzą do osadu i tym sposobem wytwarzają się warunki powstawania nowych Ba. Dla wyraźnej zmiany zabarwienia potrzeba tak dużego nadmiaru jonów Ba, ażeby był wystarczający po skończeniu mianowania. Dla potwierdzenia swych przypuszczeń dr. Nowotny przytacza fakt, że 0,01 n BaCl_2 zawierający zawieszony BaCO_3 , wobec fenoloftaleiny nie wykazuje odczynu alkalicznego. Po dodaniu 5 cm^3 n szczawianu potasu roztwór czerwienieje, a podczas domianowywania barwa czerwona wciąż wraca.

Z tego względu należy dać pierwszeństwo kwasowi solnemu.

(Karol Nowotny. Zeitschr. f. Elektrochemie 1905, № 28).

J. M.



BIBLIOGRAFIA.

- FRITSCH J. Fabrication et Raffinage des Huiles vegetales. Paryż. H De-forges. Fr. 12.
- SEMMLER F. W. Die aetherischen Oele. Zeszyt I-y. Lipsk. Veit i S-ka. Marek 7,50.
- LORENTZ H. A. Ergebnisse und Probleme der Elektronentheorie (odczyt). Berlin. J. Springer. Mk. 1,50.
- ERDMANN H. i KÖTHNER P. Naturkonstanten in alphabetischer Anordnung Berlin. J. Springer. Mk. 6.
- ESCALES R. Die Schiessbaumwolle (Nitrocellulosen). Lipsk. Veit i S-ka. Marek 10.
- BÜSING F. W. i SCHUMANN C. Der Portland-Cement und seine Anwen-dungen im Bauwesen. Wyd. 3-e. Berlin. Mk. 9.
- LÖB W. Die Elektrochemie der organischen Verbindungen. Wydanie 3-e. Halla. W. Knapp. Mk. 9.
- DOELTER O. Physikalisch-chemische Mineralogie. Lipsk. J. A. Barth. Mk. 12.
- FOERSTER F. Elektrochemie Wässriger Lösungen. Lipsk. J. A. Barth. M. 18.
- WYD. G. BREDIG. Handbuch d. angewandten physikalischen Chemie in. Einzeldarstellungen. Lipsk. J. A. Barth.

Wiadomości bieżące.

Termin konkursu na ulepszenie słowni-ctwa technicznego, zastosowanego w I-ym tomie Podręcznika „Technik“, naznaczony pierwotnie na 1-go września r. b., odracza się do 1-go stycznia 1906 r. ze względu na wypadki ostatnich czasów, stanowiące poważną przeszkodę tak w obsłudze kon-kursu, jak również i w zjeździe członków Sądu Konkursowego.

Komitet Redakcyjny Podręcznika „Te-chnik“, przesyłając nam wiadomość po-wyższą, prosi zarazem inne pisma o ła-skawe powtórzenie tej wiadomości.

Zbyt fosfatów w Europie zwiększył się w r. 1904 o 322 000 t, w stosunku do ro-ku poprzedniego. Z liczby tej na Francję przypada 72 800 t, na Niemcy - 147 500 t, na Włochy - 37 700 t, na Anglię - 24 500 t i 40 000 t na inne kraje europejskie.

Nową metodę wykrywania wolnego-β-nafto-lu w benzonaftolu podaje Jorissen (Pharm. Journ. 71, 453). Rozpuszcza on 0,02 g ba-danej substancji w 2 cm³ kwasu octowe-go i dodaje 2 krople roztworu kwasu cy-trynowego; w razie obecności β-naftolu mieszanina przybiera kolor żółty; o ile benzonaftol jest zupełnie czysty, to nie następuje żadna zmiana.

Wwóz do Japonii niektórych środków chemicznych, specjalnie środków lekar-skich w r. 1904 znacznie się zwiększył; wwóz natomiast barwników i farb, a szcze-gólnie indyga niepomierne się zmniejszył. Wywóz z Japonii zwiększył się co do olej-ku miętowego, mentolu i jodku potasu.

Oto kilka liczb wwozu do Japonii:

antypiryny	za 250000	rb.
boraksu	„ 90000	„
gliceryny	„ 500000	„
chloranu potasu	„ 1500000	„
alkoholu	„ 1000000	„
sody	„ 700000	„
sody gryzącej	„ 1200000	„
azotanu zasadowe-go bizmutu	„ 700000	„
oleju lnianego	„ 300000	„
oleju rycynowego	„ 100000	„
nafty	„ 2900000	„
parafiny	„ 2500000	„
stearyny	„ 800000	„
fosforytu	„ 1800000	„

Charakterystyczną dla grupy wodorot-lenowej reakcją kolorystyczną opisuje Bo-cavescio. Do 1 cm³ alkoholu lub fenolu w roztworze wodnym ostrożnie dolewa się równą ilość kwasu molibdenosiarkowego;



na powierzchni stycznej obu płynów powstaje niebieskawo-fioletowy pierścień, występujący mniej wyraźnie, o ile zamiast roztworów zastosujemy nierozcieńczone alkohole lub fenole. Wyższe alkohole (np. alkohol amyłowy, propylowy, mentol, gliceryna) oraz związki skomplikowane (np. kwasy winny, cytrynowy, morfina i t. p.) wykazują reakcję dopiero po pewnym czasie. Kwas molibdeno-siarkowy otrzymuje się przez mieszanie na kąpieli wodnej w 84^o 15 g kwasu molybdenowego i 100 g stężonego kwasu siarkowego.

Nową metodę oznaczania ilościowego siarki w związkach organicznych podaje Pozzi-Escot. W 1/2-litrowej kolbie miesza się kilka minut 1 g badanej substancji z 10–15 g kwasu chromowego i z 20–25 cz. stężonego kwasu solnego. Po 20–30 minutach ogrzewa się całość w ciągu 10–u minut, przyczem baczyć należy, aby w końcu reakcji jeszcze pozostało nieco niezredukowanego kwasu chromowego. W celu odtlenienia nadmiaru kwasu chromowego powoli dodajemy alkoholu, następnie rozcieńczamy 500 cm³ wody i strącamy chlorkiem barowym powstały kw siarkowy.

Związki, opatrzone grupą alkoholową, oprócz alkoholiów etylowego i metylowego, dają charakterystyczne reakcje kolorowe z furfurolem. Do 1 cm³ badanego alkoholu dodajemy 5–6 kropeł nasyconego wodnego roztworu furfurołu, oraz równą ilość stężonego kwasu siarkowego; po zamieszaniu powstaje niezwłocznie charakterystyczne zabarwienie.

Ochody fabryk. Moskiewskie towarzystwo przemysłowo-naftowe zakończyło swój ósmy rok operacyjny 1904 stratą 125 777 rb. wobec 106 905 rb straty w roku 1903.

Tow. akc. browaru „Łódź“ zakończyło 4-ty rok operacyjny (1905) stratą 39 129 rubli, w tem 25 278 rb. wynosiła strata fabrykacyjna, a 13 850 rb. spisano z wartości inwentarza, którego część zupełnie stała się niezdatną.

Zysk towarzystwa handlu towarami aptecznymi i perfumami I. B. Segel w Wilnie wyniósł w 1904 r. 81 712 rb., wobec zysku 96 865 rb, osiągniętego w r. 1903.

Dywidendy wypłacono 42 000 rb., t. j. 7% od kapitału zakładowego 600 000 rubli. W r. 1903 dywidenda wynosiła 9%

Papiernia w Uhlczu zamknęła w roku 1904 zyskiem 118 855 rb. wobec 69 531 rb. zysku z r. 1903. Dywidendy wypłacono 10%. Kapitał zakładowy 300 000 rb. Dywidenda w r. 1903 wynosiła 7%.

Tow. akc. manufaktury bawełnianej Heinzel i Kunitzer w Łodzi osiągnęło w 1904 r. zysku brutto 457 087 rb. Po potrąceniu 317 505 rb. na amortyzację maszyn i budynków, 13 953 rb. na kapitał zapasowy i 5578 rb. podatku dochodowego, dywidendy wypłacono 120 000 rb., t. j. 3% od kapitału zakładowego 4 mil. rb. W roku zeszłym dywidendy nie wypłacono, cały bowiem zysk brutto w sumie 313 595 rubli przepisano na amortyzację.

Tow. akc. zakładów cementowych „Wolyń“ w Warszawie zakończyło rok 1904 zyskiem 17 605 rb., który całkowicie zużyto na kapitał amortyzacyjny i zapasowy. Dywidendy nie wypłacono, tak samo jak w r. 1903, gdyż i wtedy całkowity dochód zapisano na amortyzację i kap. zapas.

Terskie przemysłowo-górniczne towarzystwo akcyjne zakończyło r. 1903/4 bez zysków; ogólna suma strat dotychczasowych 134 563 rb. pozostała bez zmiany. Towarzystwo od początku swej egzystencji dywidendy jeszcze nie wypłaciło.

Francuskie tow. akc. przemysłu platynowego zakończyło swój 6-ty rok operacyjny (1904) zyskiem 35 608 rb., który całkowicie zapisano na kapitał zapasowy. Dywidendy nie wypłacono.

Zysk brutto tow. akc. wyrobów metalowych „Wawer“ w Warszawie wyniósł w 4-ym roku operacyjnym (1904) 17 923 rubli, wobec 29 761 rb. w r. 1903. Na amortyzację zapisano 13 717 rb., a pozostałość 3971 przepisano na rok przyszły. Dywidendy nie wypłacono.

Tow. akc. papierni w Elberfeldzie wypłaciło w roku bieżącym 20% dywidendy.

Tow. akc. kopalni i huty w Katowicach wypłaciło w r. b. 10% dywidendy.

Tow. akc. papierni Cröllwitz w Halli wypłaciło w r. b. 15% dywidendy, wobec 12% w roku ubiegłym.

TREŚĆ: O 1,2-antrachinonie (c. d.), p. K. Łagodzińskiego. — O chromalinie D, p. igb. — Dział patentowy. — Przegląd literatury chemicznej — Bibliografia — Wiadomości bieżące.

Wydawca J. Leski

Redaktor Br. Znatowicz.

