

CHEMIK POLSKI

CZASOPISMO

POŚWIĘCONE WSZYSTKIM GAŁĘZIOM CHEMII
TEORETYCZNEJ I STOSOWANEJ

Nr 20.

15 października 1910.

Rok X.

Nieco o fosfatydach w produktach spożywczych pochodzenia zwierzęcego.

Przez Stefana Otolskiego.

Mając na względzie dziś już wyjaśnione znaczenie biologiczne lipoidów, ewentualnie fosfatydów, a także przyjmując pod uwagę znaczenie fizyologiczne i lecznicze tych związków, nasuwa się pytanie, w jakim stopniu związki te mogą być dopełniane i są dopełniane organizmowi pod postacią pokarmów, ewentualnie jakim rodzajem takowych.

W tym celu pracując w Laboratorium Chemicznym Instytutu Doświadczalnej Medycyny w Petersburgu, jeszcze w roku 1906 rozpocząłem badanie na zawartość fosfatydów w produktach następujących: w mięsie ptactwa dzikiego w postaci surowej i pieczonej, w mięsie ryby surowej i wędzonej, następnie w językach końskich, a także w mleku krowim i żółtkach jaj kurzych. W pierwszym i w drugim z wyszczególnionych punktów musiałem się ograniczyć na badaniu mięsa tylko z cietrzewia i jesiotra, gdyż następnie zmuszony byłem przerwać zajęcie w powyższej pracowni na czas dłuższy. Nie będąc dotąd w stanie dokończyć zamierzonych badań, pozwalam sobie przytoczyć część wykonaną, tuszając nadzieję, że jeszcze kiedyś będę mógł powrócić do badań tego rodzaju.

Technikę przy oznaczaniu fosfatydów w produktach wskazanych stosowałem tę, jaką opisałem w swoim czasie przy oznaczaniu lecityny w szpiuku kostnym (Biochem. Zeitschrift D. IV, S. 124). Sposób ten polegał na ekstrakowaniu substancji pięciokrotną ilością 96%-wego gotującego się wyssoku w przeciągu sześciu godzin, następnie odstawił w ciągu 24 godzin wyciąg przesączano przez bibułę i koncentrowano przy 40° C w próżni do $\frac{1}{10}$ początkowej objętości. Skoncentrowany wyciąg zadawano czterokrotną ilością eteru, mieszan^o i pozostawiano na 24 godzin, a po upływie tego czasu oddzielano na filtry suche lub półgęsty powstały przy tem osad.



Z eterowo-wyskokowego przesączu odpędzono na kąpeli wodnej eter, a następnie w próżni przy 35—40° C odpędzono i wyskok do suchej pozostałości. Suchą pozostałość rozpuszczano w możebnie małej ilości eteru, przesączano przez bibułę i zadawano czterokrotną ilością acetonu. Powstały przy tem osad po upływie 24 godzin odsączano, przemywano na sączku eterem i suszono na szalce porcelanowej w próżni.

Oznaczenie tożsamości w otrzymanych preparatach lecityny, ewentualnie lecitanów, t. j. substancji blizkich lecitynie, opierałem na ilościowym oznaczeniu fosforu i azotu. Fosfor oznaczany był metodą Woya. Nawiasem powiedzieć mogę, że sposób ten szczególnie przy większej ilości oznaczeń jest wiele praktyczniejszy, niżli sposób Sonnenscheina.

Ponieważ nieraz i tu i kiedyindziej wypadło mi przy oznaczeniu fosforu i azotu operować z małymi ilościami substancji, więc też w niektórych wypadkach wykonywałem oznaczenie fosforu i azotu w jednej porcji substancji jest zupełnie możebne. Azot oznaczałem według Kjeldahla, a w pozostałym po destylacji płynie alkalicznym oznaczałem fosfor według Woya, uprzednio przyprowadzając płyn do obojętnego odczynu.

Zobojętnianie płynu wykonywałem mocnym kwasem azotowym; przy tej jednak operacji często osiada krzemionka, którą bezkarnie można odsączyć i przemyć. Formowania jednak osadu można uniknąć, jeśli neutralizować płyn na gorąco, t. j. zaraz po oddestylowaniu według Kjeldahla.

Lecitina w mięsie cietrzewia. Mięso surowe. 450 gr surowego mięsa należyce oczyszczonego od skóry i kości, było zmielone na maszynce i ekstrahowane i opracowane według wskazanego sposobu. Strął po dodaniu eteru do wyciągu wyskokowego był gęsty, syropowaty w dość znacznej ilości. Po wysuszeniu strął ten wyobrażał sobą półtwardą masę o zapachu swoistym. Suchą pozostałość od etero-wyskokowego wyciągu udało się rozpuścić w 57 cm³ eteru, a więc zadano ten roztwór 300 cm³ (czterokrotną ilością) acetonu. Lecityny otrzymano 2,5 gr, t. j. 0,55%. Otrzymana lecityna (lecitan, fosfatyd) była barwy szarej, miała wygląd grubego proszku i posiadała nieprzyjemny zapach. Preparat ten zawierał:

$$P=4,07\% ^1)$$

$$N=1,83\%$$

Mięso pieczone. 370 gr oddzielonego od kości i skóry mięsa pieczonego było zmielone na maszynce i opracowane w sposób identyczny z mięsem surowym. W tym jednak wypadku strął od dodania eteru do skoncentrowanego wyskokowego wyciągu miał wygląd masy ziarnistej i nie był syropowaty. Lecityny otrzymano 4 gr, t. j. 1,08%. Preparat ten (lecitan, fosfatyd) miał wygląd brązowo-żółtego proszku o nieprzyjemnym zapachu. Preparat ten zawierał:

¹⁾ Azot i fosfor oznaczono w jednej porcji.



$$\begin{aligned} P^1) I &= 3,62\% \\ II &= 3,59\% \\ N &= 2,56\% \end{aligned}$$

Z powyższego należałoby sądzić, że przy operacji pieczenia mięso cietrzewia wcale nie traci na ilości leцитyny.

Lecityna z mięsa jesiotra. Mięso surowe. 500 gr mięsa z jesiotra dokładnie oddzielonego od kości i skóry było zmielone w maszynce i opracowane w sposób powyżej podany. Osad jaki się uformował od dodania eteru do skoncentrowanego wyciągu wysokowego miał wygląd cieczy syropowatej o barwie słomkowej i zapachu, jaki posiada mięso jesiotra, zapach prawdopodobnie jakiegoś aminu. Przy ostatecznym strącaniu leцитyny z eterowego roztworu (suchej pozostałości) acetonem w danym wypadku należało użyć acetonu nie czterokrotną ilość ostatniego w stosunku do eteru, a sześciokrotną, przy czym leцитyna wypadła w osadzie nie jak zwykle w postaci płatów, a w postaci miążskiego proszku bardzo wolno opadającego na dno naczynia. Lecityny otrzymano zaledwie 0,7 gr, t. j. 0,14%. Preparat ten (lecitan, fosfatyd) miał wygląd lekkiego gruboziarnistego proszku, o barwie szaro-żółtej i słabym zapachu. Preparat ten zawierał:

$$\begin{aligned} P &= 3,91\% \\ N &= 1,78\% \end{aligned}$$

Mięso wędzone. 500 gr wędzonego mięsa jesiotra było zmielone na maszynce i suszone przez 24 godzin w 140° C, a następnie ekstrahowane pięciokrotną ilością 96%-wego wysoku w stosunku do wagi niesuszonego mięsa i wogóle opracowane jak i przy poprzednich próbach. Po wysuszeniu mięsa pozostało 100 gr suchego proszku o ciemno-bronzowym zabarwieniu. Strąt jaki się utworzył po dodaniu eteru do skoncentrowanego wyciągu wysokowego miał wygląd proszku. I tu jak i w poprzednim wypadku czterokrotna (jak zwykle) ilość acetonu do ostatecznego stężenia leцитyny z eterowego roztworu (suchej pozostałości) okazała się niedostateczną i należało takową jak i wypadku poprzednim powiększyć.

Lecityny otrzymano zaledwie 0,2 gr, t. j. 0,2% w stosunku do suchego mięsa i 0,04% w stosunku do mięsa wilgotnego. Należałoby przypuszczać na zasadzie porównania tego oznaczenia z oznaczeniem poprzednim, że część leцитyny zawartej w mięsie uległa rozkładowi przy suszeniu w 140° C.

Otrzymany preparat (lecitan, fosfatyd) był ciemno-bronzowej barwy i zawierał:

$$\begin{aligned} P &= 3,46\% \\ N &= 1,80\% \end{aligned}$$

¹⁾ Oznaczenie I-sze wykonano w alkalicznym płynie pozostałym od oznaczenia azotu. Oznaczenie zaś II-gie wykonano w roztworze zwykłym po spaleniu leцитyny z sodą i saletrą.



Lecytyna z języków końskich. W celu otrzymania lecityny z języków końskich trzy języki koni immunizowanych przeciw dyfterytowi zmielono w maszynce i wysuszono w specjalnym aparacie z silną wentylacją (wiatrak poruszany elektrycznością) przy 40° C. Wysuszone w ten sposób języki miały wygląd miałkiego szarego proszku, ważyły one 700 gr. Proszek ten opracowany został identycznie z poprzednimi preparatami. Strął otrzymany od dodania eteru do skoncentrowanego, wysokiego wyciągu po wysuszeniu w próżni miał wygląd półgęstej, lepkiej, o barwie żółtej, masy, z łatwością przyciągającej wilgoć. Sucha pozostałość po odpędzeniu eteru i wysokoku z etero-wysokowego roztworu miała wygląd niezupełnie stałej konsystencji tłuszczu, który został rozpuszczony w 1 l. eteru, przesączony i zadany 4 l. acetonu, przyczem doskonale wypadał osad lecityny, ewentualnie lecitanu, który po pewnym czasie został zebrany i przemyty na sączku 500 cm² acetonu, a następnie zdjęty i przeniesiony do szalki dla wysuszenia w próżni. Ponieważ do ścianek papierowego sączka, jak i do ścianek kolby, w której ostatecznie strącono lecitynę, przyłgnęła część takowej, więc też sączek włożono do tej kolby i po zupełnem ulotnieniu się acetonu przez wdmuchiwanie do kolby powietrza nalano do kolby kilkakrotnie nieznaczną ilość eteru i roztwór ten dodano do ogólnej ilości już zebranej lecityny i takową ostrożnie wysuszono w próżni. Lecityny otrzymano 6 gr, t. j. zaledwie 0,86%. Preparat ten (lecitan, fosfatyd) miał wygląd półmiękiej masy o brązowo-szarej barwie i zapachu swoistym, a zapachem tym i zewnętrznym wyglądem przypominał bardzo lecitynę z mózgu (szpiku) kostnego. Preparat ten zawierał:

$$P=2,88\%$$

$$N=2,76\%$$

Sądząc z liczb oznaczających zawartość fosforu i azotu preparat ten był tylko blizkim lecitynie, t. j. jakimś lecitanem, należącym według nomenklatury Thudichuma do rzędu prawdopodobnie monoaminomonofosfatydów.

W danym wypadku miałem sposobność zbadać tylko języki koni uodpornionych przeciwko dyfterytowi, nie można jednak przesądzać, czy języki koni normalnych zawierają lecitan o innej zawartości fosforu i azotu, czy nie zawierają samej lecityny.

Lecytyna z mleka krowiego. 1 l. świeżego niezbieganego mleka był zadany 4 l. 96%-wego wysokoku i silnie zmieszany, a po 12 godzinach spokojnego stania utworzony w mieszaninie osad kazeiny, albuminów i t. p. był odsączony na bibule. Przesącz był przelany do klosza szklanego i połączony z pompą wodną i tym sposobem przy 30° C odpędzony został wyskok, a następnie i woda do suchej pozostałości. Z drugiej zaś strony osad białek strąconych z mleka wyskokiem był przeniesiony do kolby i gotowany w ciągu 6 godzin przy chłodnicy odwrotnej z 2 l. 96%-wego wysokoku. Kiedy wyciąg ten zupełnie ostygł był odsączony od



części stałych i następnie dodany do suchej pozostałości od pierwszej części wyciągu i znów wyparowany w próżni przy 30° C do objętości 200 cm³. Zmieszany skoncentrowany wyciąg był silnie mętny z zakrzystalizowanymi po części solami; wyciąg ten zmieszano z 800 cm³ eteru i pozostawiono na 24 godzin, a po tym czasie mieszaninę odsączono od części stałych, któremi były wspomniane sole bezbarwne o zapachu aminokwasów. Alkoholowo-eterowy przesącz znów był odparowany tym razem do sucha w próżni przy 30° C. Sucha pozostałość zdradzała zapach tyrozyny; ta sucha pozostałość została rozpuszczona w 100 cm³ eteru, lecz roztwór nawet pomimo filtracji był opalizujący. Przefiltrowany roztwór zadano 400 cm³ acetonu, poczem z mieszaniny tej, lecz dopiero po upływie trzech godzin, zaczął wypadać biały ziarnisty osad. Po 24 godzinach osad został zebrany na małym sączku, przemyty acetonem i przeniesiony do szalki dla wysuszenia w próżni. Ponieważ do sączka i kolby, w której strącano leцитynę, ostatnia częściowo przyłgnęła do ścianek, więc też sączek włożono do tej kolby, a po ulotnieniu się zupełnem acetonu (przez wdmuchiwanie powietrza) pozostałość w kolbie i na sączku rozpuszczono w minimalnej ilości eteru, i ostatni dodano do poprzednio już umieszczonej w szalce leцитyny. Z roztworu tego wydalono na powietrzu eter, a pozostałość ostrożnie suszono w próżni. Otrzymany preparat posiadał zabarwienie szare bez śladów żółtego odcienia i konsystencją był zbliżony do leцитyny z żółtek jaj kurzych, t. j. był więcej miękki niżli preparaty otrzymywane ze szpiku kostnego i poprzednio wskazanych substancji. Preparat ten posiadał słaby swoisty zapach i trudno rozpuszczał się w chłodnym eterze, natomiast lepiej w ciepłym. Preparatu (lecitanu, fosfatydu) otrzymano 0,4 gr, t. j. 0,04^o. Cyfra ta jest bliską cyfrą jakiej otrzymywali inni autorzy przy oznaczaniu leцитyny w mleku według innych sposobów otrzymywania¹⁾. Przesącz acetonowo-eterowy był zabarwiony żółto, lecz pomimo to od dodawania większej ilości acetonu już strątu nie dawał. Z przyczyny niezależnej odemnie nie mogłem wykonać oznaczenia w danym preparacie fosforu, oznaczyłem tylko ilość azotu i ta się okazała:

$$N=2,33\%$$

Lecytyna w żółtkach jaj kurzych. Lecytyna w żółtkach jaj kurzych, jak i dopieroco wspomniana leцитyna w mleku krowim, były już niejednokrotnie oznaczane, pomimo to jednak chcąc się przekonać, czy sposób w swoim czasie przezemnie opracowany przy oznaczaniu leцитyny w szpiku kostnym nadaje się i przy oznaczaniu jej w powyższych substancjach, zastosowałem metodę tę i w danym wypadku.

10 żółtek jaj kurzych wagi 160 gr były opracowane w sposób wyżej wskazany. Od dodania eteru do skoncentrowanego wyskokowego wyciągu

¹⁾ Wyszczególnienie tych cyfr wskazane jest w pracy Kocha w Zeitschr. f. physiol. Ch. 47 B. 328 S. (1906).



otrzymał się osad minimalny i to dopiero po dłuższym przeciągu czasu. Dla tego też to sądzić należy otrzymywanie lecityny z żółtek jaj kurzych jest łatwe, że substancji strącającej się od dodania eteru do skoncentrowanego wyciągu wyskokowego jest bardzo mało i przeciwnie jest dużo samej lecityny.

Otrzymana lecityna miała wygląd grubego proszku o zabarwieniu jasno-żółtem i zapachu nieprzyjemnym niepodobnym do zapachu lecityny handlowej pochodzenia także z żółtek.

Lecityny otrzymano 12 gr, t. j. 7,5%, co zgadza się z danymi innych badaczy. Otrzymana lecityna zawierała:

$$P=3,81\%$$

$$N=1,89\%$$

To są dane jakie zebrałem lat temu parę i które obecnie dopiero zdecydowałem się ogłosić. Z powyższych danych można wysnuć wniosek, że duża ilość ptactwa dzikiego w niektórych miejscowościach, a szczególnie na wielkich obszarach Rosyi, mogłaby być wyzyskana w celu otrzymywania lecitanów. Przy porównaniu powyższych danych należy także zwrócić uwagę na różne własności otrzymywanych jednakową metodą lecitanów, a także na różne własności osadów otrzymywanych przy strącaniu skoncentrowanych wyskokowych wyciągów eterem; w niektórych z tych osadów można podejrzewać jekorynę.

Warszawa w lipcu.

Reakcja między aldehydami i fenolami.

Przez M. Dominikiewicza i T. Ingwera ¹⁾.

Przy wykrywaniu pentaz w moczu za pomocą znanych reakcyi z orcyną lub floroglucyną spostrzegliśmy, iż w pewnych wypadkach otrzymuje się osady bardzo charakterystyczne z obecnością pentaz nie wspólnego nie mające. Osady te powstawały przy gotowaniu 10 cm³ moczu z 0,1 gr orcyny lub floroglucyny i 3 cm³ stężonego kwasu solnego, występowały niekiedy w ilości bardzo obfitej, początkowo były barwy białej, lecz stopniowo zmieniały barwę na żółtą lub pomarańczową. Z rezorcyną otrzymaliśmy w tych wypadkach piękne czerwone osady.

Po wyosobnieniu osadów z cieczy, przemyciu i wysuszeniu stwierdziliśmy, że są to ciała organiczne, bardzo lekkie, nierozpuszczające się w żadnym z pospolitych rozpuszczalników.

W domysłach co do natury wymienionych osadów należało pamiętać o tem, że wykrywanie pentaz za pomocą orcyny i floroglucyny polega na

¹⁾ Z laboratorium chem. techn. i fizjolog. Zjednoczonych Chemików w Łodzi.



tem, iż pentazy ogrzewane z kwasem solnym odszczepiają wodę i tworzą furol lub metylfurol, te zaś, łącząc się z fenolami, dają produkty, zdradzające obecność swą albo dzięki zabarwieniu, albo też przez powstawanie osadów.

Ponieważ w wypadku naszym pentozy były w moczu nieobecne, przeto rozumując analogicznie, w zjawisku obserwowanym należało domyśleć się reakcji, zależącej od obecności w moczu jakiegoś ciała o charakterze aldehydowym. Przypuszczenia nasze okazały się słuszne, albowiem badania ścisłe moczków, w których reakcja występowała, wykazały obecność formaldehydu. Były to więc mocze osób odbywających kurację formalinową, względnie zażywających takie przetwory, jak urotropina, helmitol i t. p.

Podobne reakcje występowały w moczu własnym po zażyciu kilku proszków urotropiny, a także w moczu i wodzie z dodatkiem niewielkiej ilości czystej formaliny. Dalej okazało się, że próba orcynowa (i inne) doskonale nadaje się do wykrycia formaldehydu i nawet w obecności 0,005% tego związku daje wyraźną reakcję, mianowicie żółtawe zmętnienie, potem żółty osad.

W dalszym ciągu przekonaliśmy się, że również inne fenole oraz ich pochodne z formaliną reagują w podobny sposób i że fenole jednowartościowe reagują słabiej niż wyżejwartościowe. We wszystkich wypadkach otrzymuje się osady zabarwione na różne kolory, co zużytkować można w celu charakteryzacji poszczególnych fenoli. Gdybyśmy pragnęli spożytkować reakcję w kierunku odwrotnym, t. j. do wykrycia formaldehydu za pomocą fenoli, musimy już liczyć się z tą okolicznością, że ciała te reagują w podobny sposób także z innymi aldehydami. Tak naprz. z aldehydem octowym, paraldehym, aldehydem benzoowym i salicylowym otrzymywaliśmy z fenolami produkty analogiczne o nieco odmiennych właściwościach. Reakcje powyższe nie są nowe.

O wzajemnym oddziaływaniu fenoli i aldehydów wspomniał już w r. 1872 A. Bayer oraz inni¹⁾. Gdy poznano formaldehyd przekonano się rychło, że oddziałują one również na fenole, a jak to wynika z odnośnych doniesień, reakcja nie jest tak prosta, albowiem zależnie od warunków zewnętrznych oraz ilości ciał reagujących, otrzymywane bywają rozmaite produkty owej reakcji. Jedne z tych produktów są częściowo rozpuszczalne w wodzie, inne krystaliczne, gdy jeszcze inne bezkształtne, zbliżone do żywicy. Te ostatnie ze względów technicznych zwróciły na siebie wielką uwagę, a sposób otrzymywania ich był przedmiotem licznych patentów.

Gdy tylko formaldehyd stał się dosyć tanim Kleeberg²⁾ skondensował go z fenolem w obecności mocnego HCl, otrzymując kleistą, twarde-

¹⁾ Berichte d. deutsch. chem. Ges. t. 5, 1095, t. 19, 3004 i 3009, t. 25, 3477, t. 27, 2411. ²⁾ Lieb. Annal. Chem. 1891, t. 263, str. 283.



jącą substancję, która ulepszoną została przez Smitha¹⁾, dzięki zastosowaniu rozpuszczalników (alkohol amyłowy, metylowy) do ciał reagujących.

W r. 1902 Luft²⁾ opatentował sposób fabrykacji masy plastycznej, którą otrzymywał przy kondensacji CH_2O , fenolu i kwasów z dodatkiem gliceryny, alkoholu lub kamfory.

Blumer³⁾ otrzymuje sztuczną żywicę, którą poleca jako surogat szelaku, gotując mieszaninę formaldehydu, fenolu i oksykwasów (np. winnego). W rok później przez odmianę metody Lufta usiłuje Fayolle⁴⁾ otrzymać sztuczną gutaperkę. Story⁵⁾ w tym samym celu stosuje znaczny nadmiar fenolu oraz krezolu bez dodatku środków kondensujących i osiąga cel przez długotrwałe ogrzewanie mieszaniny.

Wkrótce potem De Laire⁶⁾ zdobywa patent na wyrób rozpuszczalnej i topliwiej żywicy przez kondensację CH_2O i fenolu w obecności kwasów lub też przez strącanie kwasami fenolów rozpuszczonych w ługach i następne żywiczenie produktu przez stapianie. Sarason⁷⁾ kondensuje formaldehyd z fenolami w obecności kwasów żywicznych i organicznych oraz żywic. Bardzo ciekawy produkt — żywicę sztuczną, zwaną bakelitem — otrzymał Backeland⁸⁾. Jest to bardzo odporna na wszelkie czynniki masa, nadająca się do wyrobu wielu przedmiotów oraz do izolacji. Wyrób tej masy polega na kondensacji CH_2O z fenolami pod ciśnieniem i przy ogrzewaniu do 160° w obecności soli rozpuszczalnych lecz odwadniających (Na_2SO_4) lub zasad (NH_3 , anilina).

Wreszcie między produktami kondensacji omawianych ciał nie zbrakło też i środków odkażających; naprz. Speyer⁹⁾ otrzymuje preparat, oddający formaldehyd, przez działanie amoniakiem i CH_2O naftol lub rezorcynę. Lingner¹⁰⁾ kondensuje CH_2O z fenolami rozpuszczonymi w żywicach w obecności kwas. organicznych i mineralnych, otrzymując produkt, który z wodą daje zawiesiny służące do dezynfekcji.

Chociaż reakcja między fenolami i aldehydami, jak widzimy, była przedmiotem wielkiego zainteresowania, to jednak prób poznania natury chemicznej produktów tej reakcji spotkaliśmy stosunkowo niewiele. W próbach tych przeważał zawsze cel praktyczny, mianowicie chęć wykorzystania zjawisk reakcji do celów diagnostyki chemicznej.

Zdaniem E. Nickela¹¹⁾, który badał reakcję nieco szczegółowiej, ciała

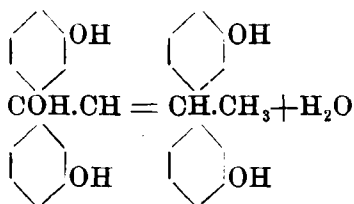
¹⁾ Pat. ang. z 1899 r. 9/VIII, 16247 i Pat. niem. z 1899 r. 10/X, 112685. ²⁾ Pat. niem. 1902, kwiecień, 140552. Chem. Ztg. 1903, 375. ³⁾ Pat. angielski. 1902, 5 czerwca, 12880. Chem. Ztg. 1903, 1010. ⁴⁾ Pat. franc. 1903, 23 września, 335584. ⁵⁾ Pat. ang. 1905, 8875. Chem. Ztg. Rep. 1906, 298. ⁶⁾ Pat. franc. 1905, 8 czerwca, 361539. ⁷⁾ Pat. niem. 1906, 5 grudnia, 193136. Chem. Zentralbl. 1908, 1002. ⁸⁾ Chem. Ztg. 1909, str. 327. ⁹⁾ Chem. Ztg. 1898, str. 998. Pat. niem. 1897, 2/XI, 99570. ¹⁰⁾ Pat. ang. 1907, № 889171. ¹¹⁾ Dissert., Jena (Berlin 1888, H. Peten).



barwne, przy reakcyi powstające, należą do szeregu trójfenylometanów, na co jednak nie podaje dostatecznych dowodów. W konkluzyi poleca on stosować fenole jako odczynniki na aldehydy. Ten sam zupełnie cel pragną osiągnąć ze zjawisk barwnych kondensacyi w obecności stężonego H_2SO_4 Barbet i Landrier ¹⁾, wreszcie Deniges ²⁾ oraz Endemann ³⁾; ten ostatni poleca reakcyę omawianą w celu wykrycia preparacyi jedwabiu formaldehydem. Silbermann i Ozarowitz ⁴⁾ wykrywają fenole dwuwartościowe (pyrokatechinę, rezorcynę i hydrochinon) na zasadzie zachowania się ich w roztworach kwaśnych względem formaldehydu.

Wreszcie Pougnet ⁵⁾ podaje tablicę reakcyi barwnych między fenolami i formaldehydami w obecności H_2SO_4 . W tablicy tej widzimy zjawiska, które już przedtem opisane były przez innych. Rzecz znamienna, że wszyscy ci autorowie traktują przedmiot w ten sposób, jak gdyby opisywane reakcyę spostrzeżone zostały przez nich po raz pierwszy.

Zastanawiając się nad naturą chemiczną produktów kondensacyi fenoli z formaldehydem, przypuszczać można, że mogą to być dwufenylometany. Wiadomo bowiem, że alkohole i fenole tworzą z aldehydami początkowo acetale, lecz w obecności środków kondensujących z połączeń fenolowych powstają produkty kondensacyi. Jako przykład posłużyć może działanie aldehydu octowego na fenol, przyczem tworzy się dwufenyloctan. Fischer wykazał, że podobne produkty kondensacyi dają też aniliny

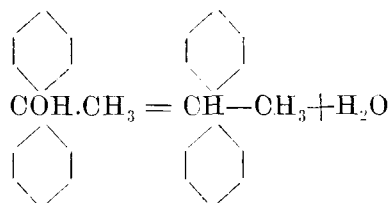


Spotykane tu i owdzie wzmianki, iż omawiane ciała są trójfenylometanami nie są wiarogodne, przynajmniej w wypadkach kondensacyi fenoli z aldehydem mrówkowym, octowym i paraldehymem. Trójfenylometany powstaćby mogły natomiast przy aldehydzie benzoesowym i salicylowym.

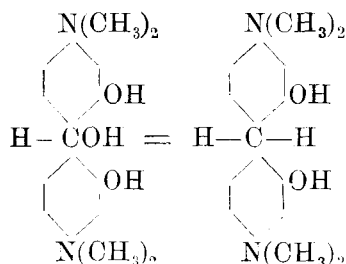
Produkty powstające przy kondensacyi fenoli z aldehydami jednozasadowych kwasów nasyconych, w pewnych przynajmniej warunkach, są to raczej dwufenylometany, albowiem wiadomo, iż aldehydy te w warunkach analogicznych dają z węglowodorami benzolowymi węglowodory szeregu dwufenylometanowego. Naprz. niesymetryczny dwufenyloctan otrzymany być może zgodnie z następnym wzorem:

¹⁾ Annal. de Chimie analyt. 17, 315. ²⁾ Rep. de pharm. 1898, 454. ³⁾ Bull. of pharm. 11, 365. ⁴⁾ Przez Chem. Ztg. Rep. 1908, 522. ⁵⁾ Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. und Chem. 1909, str. 350.



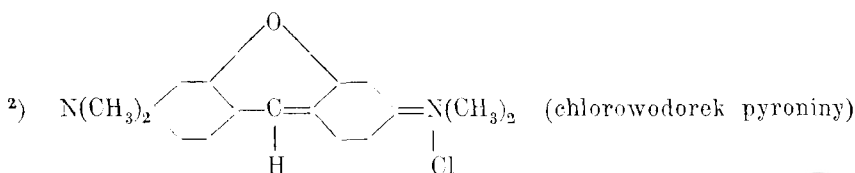
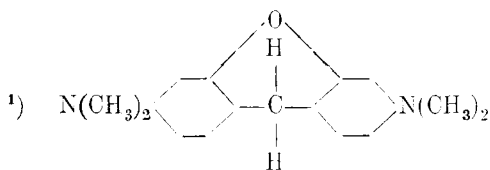
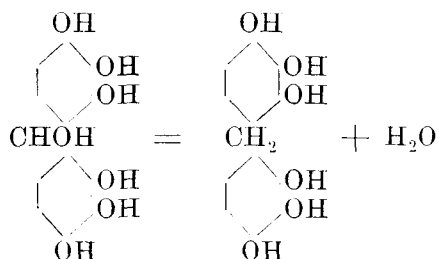


Przykładem powstawania i budowy dwufenylometanów może być też synteza pyroniny z formaldehydem i dwumetylometamidofenolu. Dwa te połączenia, według Bieringera, łączą się w zwykły sposób w obecności kwasu solnego, tworząc 4-metylo-2-amido-2-oksy-2-fenylometan:



ciało to przy ogrzewaniu ze stężonym H_2SO_4 daje bezwodnik wewnętrzny¹⁾, który przez utlenianie daje barwnik, zwany pyroniną²⁾.

Wreszcie, już po wykonaniu analiz własnych, znaleźliśmy, iż Kahl³⁾ skondensował pyrogallal z formaldehydem w obecności kwasu solnego, otrzymując sześciooksydwufenylometan, według wzoru:



3) Berichte d. deutsch. Chem. gesel. 31, 144.



Należy jednak wspomnieć i o tem, iż Breslauer i Pictet¹⁾ otrzymali z fenolu i formaldehydu w obecności stężonego H_2SO_4 eter metylenoglikolowofenylowy o wzorze: $C_6H_5OCH_2O.CH_3$, co dowodzi, że kondensacja tu miejsca nie miała. Budowę związku stwierdzili oni za pomocą syntezy z fenolatu potasu i eteru chlorometylowego. Okoliczność powyższa nie obala jednak poglądu na tworzenie się dwufenylometanów i dowodzi jedynie, iż produkty reakcyi zależne są od sposobu jej wykonywania. W doświadczeniach własnych zauważyliśmy, iż fenole jednowartościowe oraz ich pochodne zachowują się zupełnie inaczej niż wyżej wartościowe w warunkach analogicznych. To samo powiedzieć można o hydrochinonie, który grupy hydroksylowe ma w położeniu 1:4.

W obu tych wypadkach otrzymywaliśmy połączenia znacznie różniące się pod względem własności od produktów kondensacyi orcyny, floroglucyny i rezorcyny z formaldehydem. Tworzyły się one znacznie później i były częściowo rozpuszczalne na gorąco, podczas gdy ostatnie nie rozpuszczały się wcale ani w wodzie, ani w żadnym ze znanych rozpuszczalników.

W badaniach naszych reakcyę wykonywaliśmy zawsze w ten sposób, iż do wodnego roztworu danego fenolu (5 gr na 250 cm^3 wody), zakwaszonego kwasem solnym (lub siarkowym) do mocno kwaśnej reakcyi, dodawano przy ogrzewaniu na łaźni wodnej 40%-ej formaliny do wyraźnego zapachu formaldehydu. Mieszaninę ogrzewano przy ustawicznym mieszanju dotąd, aż przestał wydzielać się osad. Przerobiwszy doświadczenia z wieloma fenolami oraz ich pochodniami, zatrzymaliśmy się na orcynie, floroglucynie i rezorcynie z tego powodu, że dawały one produkty wyróżniające się piękną barwą.

Badać zachowania się wszystkich fenoli nie mieliśmy zamiaru, gdyż chodziło nam o przekonanie się, jakiego rodzaju połączenia powstawać mogą przy wzajemnem oddziaływaniu wspomnianych fenoli i formaldehydu w omówionych już warunkach.

Natychmiast po otrzymaniu ciała te były doskonale przemyte i wysuszone w eksikatorze. W stanie suchym posiadały następujące własności:

- barwa produktu z orcyny—pomarańczowa,
- z floroglucyny—ciemno-żółta,
- z rezorcyny—pomarańczowo-czerwona.

Wszystkie trzy produkty były to subtelnie bezpostaciowe proszki, łatwo przylegające do palców, nierozpuszczalne ani w wodzie ani w żadnym ze znanych rozpuszczalników. Przy długotrwałem gotowaniu z wodą zmieniają nieznacznie barwę na ciemniejszą, zaś produkt z floroglucyny wyraźnie przytem żywiczeje, zlewając się częściowo w łupliwą masę żywiczną. Przy ogrzewaniu ze stężonym H_2SO_4 znaczna część produktów rozpuszcza się, zabarwiając roztwór na ciemny brunatno-czerwony kolor;

¹⁾ Berichte d. deutsch. chem. Ges. 1907, 40, 3784.

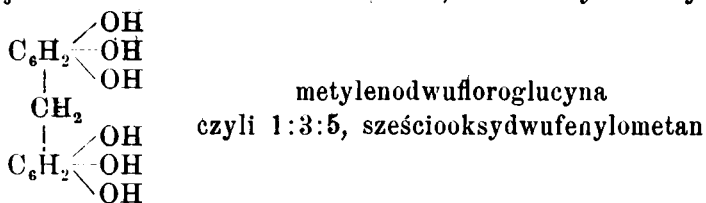
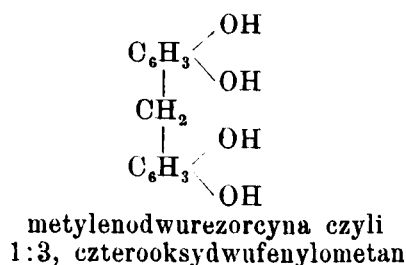
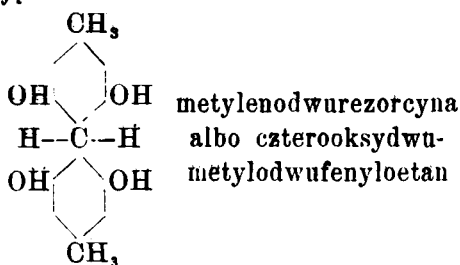


po rozcieńczeniu wodą wypadają osady podobne do produktów pierwotnych lecz o barwie ciemnej bordo. Roztwory KOH i NaOH 10%-owe nie rozpuszczają tych ciał, lecz zmieniają ich barwę tak samo, jak kwas siarkowy. Analogicznie działają kwasy solny i azotowy.

Zgóry już łatwo było przewidzieć, że oznaczenie budowy chemicznej tych ciał połączone jest z trudnościami, albowiem mamy do czynienia z produktami, które nie mogą być oczyszczone ani przez krystalizację, ani też innymi metodami; nie są one ani topliwe, ani lotne, a z tego powodu niemożliwym jest oznaczenie ich ciężaru molekularnego.

Przy otrzymywaniu produktów do analizy elementarnej postępowaliśmy w ten sposób, iż przez liczne doświadczenia ustaliliśmy warunki tworzenia się jednakowego produktu z każdego z fenoli. Postępując podobnie mieliśmy na względzie możliwość powstawania różnych produktów w zależności od warunków reakcji. Otrzymane ciała były niezwłocznie przeemyte znaczną ilością wody, wysuszone w bibule i umieszczone w eksikatorze. Po dwóch tygodniach przystąpiliśmy do spalań.

Zaznaczyliśmy już wyżej, iż przypuszczalnie produkty opisanej reakcji będą dwufenylometanami. Wzory chemiczne ich byłyby przeto następujące:



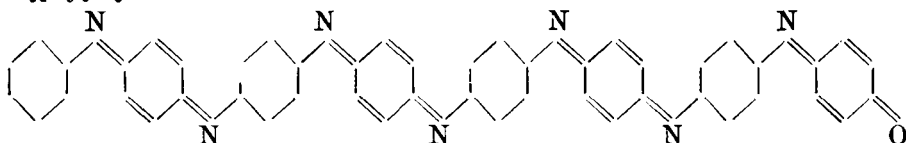
Analiza elementarna dała wyniki następujące:

Produkt z:		C		H		O	
		Wyliczono	Znaleziono	Wyliczono	Znaleziono	Wyliczono	Znaleziono
orcyny	$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_4$	69,19	69,85	6,20	5,92	24,61	24,23
rezorcyny	$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_4$	67,24	68,06	5,17	5,00	27,59	26,94
floroglucyny	$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_6$	59,05	57,00	4,54	4,32	36,51	38,68

Wyniki powyższe nie są nader zgodne z danymi teoretycznymi, atoli różnice nie są też zbyt wielkie, aby niemożliwym było wysnucie jakichś pozytywnych wniosków.

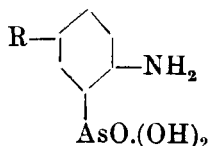


der Chemie, Physik u. Physikalischen Chemie. T. 1, str. 310) za pomocą nadtlenu wodoru otrzymali oni „czterokrotnie chinoidową czerń anilinową” $C_{48}H_{34}N_6$, która przez ogrzewanie z kwasami (przyczem zakończająca cząsteczkę grupa iminowa zastąpiona zostaje przez tlen) daje „zhidrolizowaną czterokrotnie chinoidową czerń anilinową”: $C_{48}H_{33}N_7O$ o budowie następującej:



Jestto najdoskonalsza z rozmaitych czerni anilinowych, matowo-czarna zarówno w postaci soli jak i zasady i niezmienna od działania kwasu siarkawego.

Związki arsenowe. L. Bendzie udało się przez ogrzewanie kwasu arsenowego z para podstawionymi aminami otrzymać kwasy o-arsanilowe:



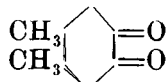
jednakże w nader małej wydajności. Podobne są one nader do kwasów paraarsanilowych pod względem chemicznym, różnią się natomiast od nich pod względem fizyologicznym. (Ber. 42, str. 3619).

Kwasowi p-jodofenyloarsinowemu poświęcona jest praca E. Mameli i A. Patta. (Arch. d. Pharmacol. sperim. T. 8, str. 395).

Fenole. L. H. Baekeland otrzymał przez ogrzewanie mniej-więcej równych ilości fenolu i znajdującego się w sprzedaży aldehydu mrówkowego w aparacie własnej konstrukcyi (Bakelizatorze) przy ciśnieniu 4—7 atmosfer i temperaturze 160° i wyżej nową żywicę sztuczną, t. zw. bakelit: jest ona nietopliwa, nierozpuszczalna we wszystkich rozpuszczalnikach i wytrzymuje działanie wszelkich kwasów i alkaliów; znosi temperaturę do 300° , a w wyższych zwęгла się. W obecności kwaśnych środków kondensujących daje fenol (w nadmiarze), ogrzewany z aldehydem mrówkowym topliwe, rozpuszczalne żywice, które Baekeland nazywa „nowalak”ami. Według autora bakelit w swej najprostszej formie jest polimerem bezwodnika oksybenzylometylenoglikolu. (Chem. Ztg. 33, str. 317, 326, 358, 856. Chem. News. 99, str. 200).

T. h. Zincke z współpracownikami wykonał badania dotyczące dwutiohidrochinonu i 1,4-aminotiofenolu. (Ber. 42, str. 2721, 3362). Dwutiohidrochinon daje podobnie jak hidrochinon pochodną dwuacetylowaną, nie daje się jednak przeprowadzić w tiochinon; przy utlenianiu daje żółty polimeryczny dwusiarczek $(C_6H_4S_2)_n$.

Chinony. E. Diepolder w rozprawie swej o pochodnych 1,2-dwumetylobenzolu (Ber. 42, str. 2916) opisuje też 1,2-dwumetylo-4,5-benzochinon:

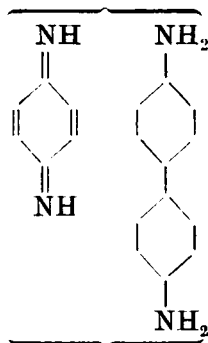


Występuje on podobnie jak ortobenzochinon (ob. Fortschritte der Chemie, Physik und Physikalischen Chemie. T. 1, str. 190) w dwu odmianach: żół-

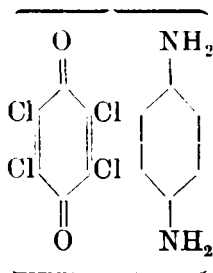


tych płatkach i czerwonych igiełkach; ostatnia z nich znosi w przeciwstawieniu do ortobenzochinonu bez zmiany dłuższe przechowywanie.

W. Schlenk omawia nowe typy związków chinhidronowych. (Ann. 368, str. 277). Udało mu się otrzymać nową zasadę tego rodzaju:

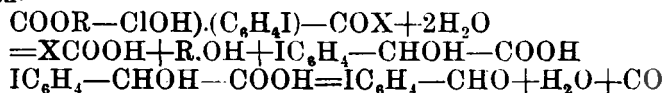


będącą podstawą soli merichinoidowych; tworzy się ona z chinonodwuaminy i benzydyny w roztworze eterowym i posiada postać rubinowych igiełek. Prócz tego Schlenk zbadał szereg produktów przyłączenia p-dwuaminów do chinonów, t. zw. chinonodwuaminy, które są przejściową formą związków od właściwych chinhidronowych do zasad chinhidronowych; zawierają one prawie wszystkie swe składowe części w stosunku cząstek 1:1, np.:



posiadają ciemną barwę i w roztworach łatwo dysocjują.

Aldehydy, ketony. A. Guyot odkrył nowe rezultaty syntetyzowania aromatycznych aldehydów (C. R. T. 149, str. 788). Polegają one na następujących spostrzeżeniach: estry kwasów α - β -dwuketonowych $X.CO.CO.CO_2R$ przyłączają przy węglu w położeniu α cząsteczkę węgłowodoru, fenolu, wreszcie trzeciorzędowego aminu, przyczem tworzą się estry kwasów acydylofeniloglikolowych $XCO-C(OH).(C_6H_4I)-CO_2R$. Kondensacja przebiega w położeniu para do grup aminowych lub fenolowych; jeżeli zaś położenie to jest zajęte niema reakcji wcale lub atakuje ona miejsce orto. Z estrów kwasów acydylofeniloglikolowych otrzymać można w rozmaity sposób aldehydy aromatyczne. Niekiedy już działanie stężonego kwasu siarkowego poniżej 100° wywołuje rozszczepienie podług następujących równań:

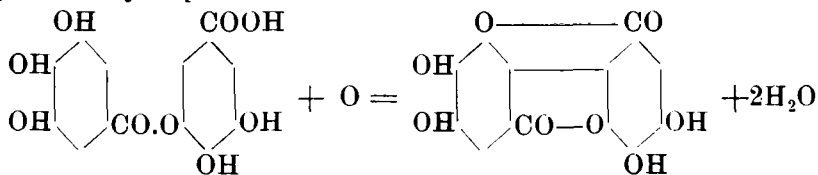


Zamiast estrów kwasów α - β -dwuketonowych przydatnymi są do tej syntezy także estry kwasu mezoksalowego (mezoszczawowego). A. Guyot i A.



Gry otrzymali np. z gwajakolu estrów kwasów α,β -dwuketonowych lub mezoszczawowego podług swej metody nader czystą wanilinę w dobrej wydajności. (R. C. 149, str. 928)

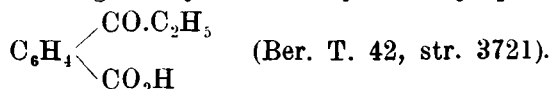
Kwasy. P. Sisley podaje sposób otrzymywania kwasu ellagowego z taniny w dobrej wydajności przez utlenienie jej alkoholiczno-alkalicznego roztworu za pomocą tlenu powietrza. Tworzenie się kwasu ellagowego z taniny odpowiada wzorowi:



(Bull. Soc. Chim. de France' [4]. T. 5, str. 727).

Badania P. Bigelliego dotyczą składu i budowy sztucznie otrzymywanej taniny. (C. Wilgerodt znalazł poprzednio, że ketony tłuszczowoaromatyczne przy ogrzewaniu do wyższej temperatury z siarczkiem amonowym dają kwasy i amidy kwasów o tejże co i one liczbie atomów węgla; acetofenon daje więc fenilacetoamid i kwas fenilooctowy. W pracy wykonanej z F. H. Merkiem Wilgerodt odnajduje najkorzystniejsze warunki dla jej przebiegu, a także jej granice zakresłone wielkością liczby atomów węgla w alkaliach powodującą przy wzroście zmniejszenie się wydajności kwasów i aminów kwasowych. (Journ. f. prakt. Ch. [2]. T. 80, str. 183, 192).

H. Simonis i K. Arand wykonali syntezę kwasów ketonowych, polegającą na działaniu związków alkilmagnezowych na kwasy dwukarbo-
nowe; z kwasu ftalowego otrzymali oni np. kwas propiofeno-o-karbonowy:



O odmianach kwasu cynamonowego ogłoszono znów cały szereg komunikatów. E. Erlenmeyer omawia kwasy cynamonowe najrozmaitszego pochodzenia (Ber. T. 42, str. 2649), jak również zależność różnic pomiędzy kwasami cynamonowymi rozmaitego pochodzenia. (Ber. 42, str. 2655). C. Lieberman i H. Trucksän znaleźli, że przy ostrożnem zakwaszaniu alkalicznych płynów zawierających w roztworze obydwa kwasy izocynamonowe i kwas allocynamonowy początkowo tworzy się zawsze najbardziej niestała odmiana, a mianowicie izokwas o p. top. 42° . (Ber. 42, str. 4659). Tenże kwas tworzy się jak ostatnio dowiedli Lieberman i Trucksän przy ostrożnem przekryształizowaniu wszystkich trzech kwasów cynamonowych z ligrainy. (Ber. 43, str. 411. R. Störmer zamienił kwas cynamonowy przez działanie promieni ultrafioletkowych na tegoż roztwór w benzolu do 25—30% w kwas izocynamonowy o p. tp. 58° (Ber. 42, str. 4865). Podczas gdy C. Liebermann na zasadzie swych badań przychodzi do wniosku, że pomiędzy trzema kwasami cynamonowymi panuje jedynie polimorfia, mniema A. Fock. (Ber. 42, str. 4527), że wraz z rozmałą postacią krystaliczną występuje tu izomerya, t. j. pewna choć nieznaczna różnica w budowie samych cząsteczek. Natomiast nowsze badania E. Billmansa, który znalazł, że roztwory trzech allocyanamonowych kwasów posiadają jednakowe przewodnictwo elektryczne i jednakowe widmo absorbcyjne, to przemawiają stanowczo za polimorfiją tych związków.

I. Houben i tegoż współpracownicy wykonali syntezę aromatycznych

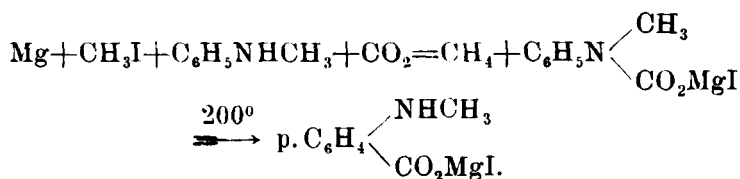


p-alkiloaminokwasów przez przemieszczenie (Ber. 42, str. 3729, 4488). Dla otrzymania kwasu p-metyloaminobenzoowego używają oni np. mieszaniny równocząsteczkowej magnezu i jodku metylu i podwójną cząsteczkę monometyloaniliny, które ogrzewają razem w suchym strumieniu kwasu węglowego do 200° w kąpeli olejowej: jednocześnie z wywiązywaniem się metanu tworzy się nasamprzód jodek metyloanilinomagnezowy, który od działania

kwasu węglowego przechodzi w metylofenilokarbaminat $C_6H_5 \begin{cases} CH_3 \\ COOMgI \\ NHCH_3 \end{cases}$;

w wyższej temp. ten ostatni daje przez przemieszczenie $C_6H_4 \begin{cases} NHCH_3 \\ COOMgI \end{cases}$,

z którego przez zakwaszenie tworzy się kwas metyloaminobenzoowy. Przebieg reakcji daje się w najprostszy sposób przedstawić za pomocą wzoru:



(d. n.)
Dr. A. J. Goldsobel.

Chemia polska w XX-em stuleciu.

7-me zestawienie bibliograficzne prac ogłoszonych w r. 1907 i 1908.

Podał Jan Zawidzki.

(Dalszy ciąg).

1726. *Jolkowska i Cantoni A.* (Ueber die Zersetzung des Calcium und Bariumtartrats durch die Alkalichloride). Paryż, Bull. Soc. Chim. 1907, (4), 1, 1181—89. [Genewa, uniw.].
1727. *Kamecki Stefan.* Przyczynek do znajomości Grójeckich glin ogniotrwałych. Warszawa, Chem. Polski 1908, 8, 4—6. [Kraków, uniw.].
— patrz *Rozen Z.* № 1961.
1728. *Kaniewski J. i Sapożnikow A.* Twardost' i mikrostruktura spławow swinca i surmy. Peterburg, Żurn. Russk. Chim. Obszcz. 1907, 39, 901—07. [Petersburg, Akad. Artyl.].
1729. *Karp E. i Piszczewski E.* Die Beziehung zwischen der Diffusionskonstante, der inneren Reibung und dem elektrischen Leitvermögen. Lipsk, Ztschr. f. physikal. Chem. 1908, 63, 257—68. [Dorpat, uniw.].
- (1730). — Sootnoszenje mieżdzu konstantoj diffuzii, wnutrennim trenjem i elektroprowodnostju. Petersburg, Żurn. Russk. Chim. Obszcz. 1908, 40, 599—661. [Dorpat, uniw.].
1731. *Karpiński Adam i Niklewski Bronislaw.* Ueber den Einfluss organischer Verbindungen auf den Verlauf der Nitrifikation in ureinen



- Kulturen. Kraków, Bull. Intern. Acad. 1907, 596—615. [Dublany, stacya chem.-roln.].
- (1732). **Kayser Edmund**. Mikrobiologia rolnicza; przełożyli z francuskiego I. H. Gurski i Z. Szostak. Lwów 1908, 8-ka, str. 341.
- (1733). **Kączkowski Wacław**. Nowy metal Jędrzeja Śniadeckiego. Warszawa, Chem. Polski 1907, 7, 363—65.
1734. **Kernbaum Mirosław**. Recherches sur quelques points relatifs à la Radioactivité. Genewa 1908, 8-ka, str. 30; dysertacya. [Genewa, uniw.].
1735. — *i Greinacher H.* Ueber das gasförmige Umwandlungsprodukt des Poloniums. Leipzig, Physikal. Ztschr. 1907, 8, 339—44.
1736. — *i Guye E., Schidlow A.* (Haben die X-Strahlen eine Wirkung auf die radioaktiven Körper). Genewa, Arch. Sc. phys. et natur. 1908, (4), 25, 26—35. [Genewa, uniw.].
1737. **Kiełbański Władysław**. O szybkim rozpoznawaniu bieli chromiowej na tle błękitnem indygowem. Warszawa, Chem. Polski 1908, 8, 173—74. [Leaken, fabr. Schliepers Baum].
- **Klarfeld H.** patrz **Założecki R.** № 2063.
1738. **Kłemeniewicz Z.** Chlorek antymonawy jako rozczyznik jonizujący. Kraków, Rozpr. Akad. Um. 1908, 8A, 143—64. [Lwów, uniw.].
- (1739). — Antimonchlorür als ionisierendes Lösungsmittel. Kraków, Bull. Intern. Acad. 1908, 485—94. [Lwów, uniw.].
1740. **Klink K.** O aldehydzie paratolilooctowym i jego pochodnych. Kraków, Rozpr. Akad. Um. 1907, 7A, 91—98. [Lwów, uniw.].
- (1741). — Ueber den Paratolylazetylaldehyd und seine Derivate. Kraków, Bull. Intern. Acad. 1907, 448—53. [Lwów, uniw.].
1742. — O alkoholach tolylo-etylowych. Kraków, Rozpr. Akad. Um. 1908, 8A, 201—206. [Lwów, uniw.].
- (1743). — Ueber die o-m- und p-Tolyläthylalkohole. Kraków, Bull. Intern. Acad. 1908, 632—33. [Lwów, uniw.].
1744. **Klonowski Zygmunt**. Przyczynek do badań nad promieniowaniem metali. Warszawa, Chem. Polski 1907, 7, 345—58. [Heidelberg, uniw.].
- (1745). — Aktynoautografia i fotechia. Warszawa, Wszechświat 1907, 26, 657—52, 676—81.
- Koleniew Aleksander** patrz **Bielecki Jan** № 1563, 1564.
- (1746). **Korczyński Antoni**. Kilka słów o celach i zadaniach chemii organicznej. Kraków, Spraw. II Szkoły realnej. 1906, 8-ka, str. 1—19.
1747. — O solach anormalnych. Kraków, Rozpr. Akad. Um. 1908, 8A, 181—94. [Kraków].
- (1748). — Ueber anormale Salze. Kraków, Bull. Intern. Acad. 1908, 633—44. [Kraków].
1749. — *i Marchlewski Leon*. Etudes sur les matières colorantes des racines de Datisca Cunnabina. II Mitteilung. Kraków, Bull. Intern. Acad. 1907, 125—27. [Kraków, Zakł. żywn.].
1750. **Kosiński Ignacy**. Wpływ związków azotu na wzrost roślin kielkujących. Kraków, Roczn. nauk. roln. 1907, 3, 225—90. [Chruszczów, stacya chem.-roln.].
1751. **Kostanecki Stanisław**. Weitere Synthesen in der Flavongruppe. Berlin, Ber. d. d. chem. Ges. 1907, 40, 3669—77. [Bern, uniw.].
1752. — Ueber zwei Monooxy- α -naphthoflavonole. Berlin, Ber. d. d. chem. Ges. 1908, 41, 783—86. [Bern, uniw.].
1753. — *i Bigler P.* Ueber das 3'.4'-Dioxy- α -naphthoflavonol. Berlin, Ber. d. d. chem. Ges. 1906, 39, 4034—37. [Bern, uniw.].



1755. — *i Heller J.* Ueber die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Xanthen. Berlin, Ber. d. d. chem. Ges. 1908, **41**, 1324 - 27. [Bern, uniw.].
1756. — *i Konig B.* Zur Kenntniss der Leukoverbindungen von Oxyketonen. Berlin, Ber. d. d. chem. Ges. 1906, **39**, 4027—31. [Bern, uniw.].
1757. — *i Lampe Wiktor.* Zur Kenntniss des Catechins. Berlin, Ber. d. d. chem. Ges. 1906, **39**, 4007—14. [Bern, uniw.].
1758. — — Zur Kenntniss des Maclurins. Berlin, Ber. d. d. chem. Ges. 1906, **39**, 4014—21. [Bern, uniw.].
1759. — — Aufspaltung des sauerstoffhaltigen Ringes in Catechin. Berlin, Ber. d. d. chem. Ges. 1907, **40**, 720—22. [Bern, uniw.].
1760. — — Zur Kenntniss des Catechins. Berlin, Ber. d. d. chem. Ges. 1907, **40**, 4910—12. [Bern, uniw.].
1761. — — Brasan aus Naphtalin. Berlin, Ber. d. d. chem. Ges. 1908, **41**, 2373—77. [Bern, uniw.].
1762. — — Zur Kenntniss der Brasanchinone. Berlin, Ber. d. d. chem. Ges. 1908, **41**, 2800--802. [Bern, uniw.].
1763. — — Ueber eine Eliminierung der Methoxylgruppe. Berlin, Ber. d. d. chem. Ges. 1908, **41**, 1327 29. [Bern, uniw.].
1764. — — Studien in der Cumarongruppe. I. Berlin, Ber. d. d. chem. Ges. 1908, **41**, 1330—35. [Bern, uniw.].
1765. — — *i Marshall Ch.* Synthesen von Leukocumaronketonen. Berlin, Ber. d. d. chem. Ges. 1907, **40**, 3660—69. [Bern, uniw.].
1766. — *i Tambor J.* Synthese des Maclurinpentamethylacetesters. Berlin, Ber. d. d. chem. Ges. 1906, **39**, 4022—27. [Bern, uniw.].
1767. — *i Zwayer Felicja.* Ueber die Funktion des Doppelchromophors CO.CiC. Berlin, Ber. d. d. chem. Ges. 1908, **41**, 1335—41. [Bern, uniw.].
1768. *Kosturkiewicz Władysław.* Zastosowanie prądu elektrycznego do oczyszczania produktów cukrowych. Warszawa, Gaz. Cukr. 1908, **30**, 447—54, 462—64, 481—89, 501—05.
1769. *Kowalski Józef.* Niektóre zastosowania teorii elektronów do teorii fosforescencji. Warszawa, Wszechświat 1907, **27**, 305—08. [Fryburg, uniw.].
- (1770). — (Einige Anwendungen der Elektronentheorie auf die Theorie der phosphorescenz). Londyn, Phil. Magazine. 1907. (6), **13**, 622—26.
1771. — Essai d'une théorie de la phosphorescence et de la fluorescence. Paryż, Compt. Rend. 1907, **144**, 267—68. [Fryburg, uniw.].
1772. — Sur la phosphorescence à basse température. Paryż, Compt. Rend. 1907, **145**, 1270—72. [Fryburg, uniw.].
1773. — Beiträge zur Kenntniss der Lumineszenz. Kraków, Bull. Intern. Acad. 1908, 749—64. [Fryburg, uniw.].
1774. — *i Garnier C.* Sur la phosphorescence des terres rares. Paryż, Compt. Rend. 1907, **144**, 836—39. [Fryburg, uniw.].
1775. — Sur optimum de phosphorescence. Paryż, Compt. Rend. 1907, **145**, 391—93. [Fryburg, uniw.].
— patrz *Mościcki J.* № 1865.
- (1776). *Kozak Jan.* Zarys historii systemu peryodycznego pierwiastków chemicznych. Rozbiór wód studziennych miasta Krosna. Krosno, 1907, 8-ka, str. 34.
1777. *Kozłowski St.* O stosunkach zasad mineralnych do kwasów w prawidłowym moeżu ludzkim. Kraków, Rozpr. Akad. Um. 1908, **8B**, 519—29.
1778. *Koźniewski Tadeusz i Marchlewski L.* O barwnikach Pechmanna. Warszawa, Chem. Polski 1907, **7**, 49—56, 73—78. [Kraków, uniw.]



1779. *Koźniewski Tadeusz i Marchlewski L.* Zur Chemie des Chlorophylls. Kraków, Bull. Intern. Acad. 1907, 616—30. [Kraków, uniw.].
1780. — — Studien in der Chlorophyllgruppe. Heidelberg, Liebigs Ann. 1907, 355, 216—34. [Kraków, uniw.].
— patrz *Buraczewski* № 1626, 1627. *Marchlewski* № 1828. *Kreczyński J.* patrz *Boguski J.* № 1569.
1781. *Kruszewski Jan.* O odkażaniu chemicznem wody studziennej. Warszawa, Chem. Polski 1908, 8, 193 — 98. [Warszawa, lab. D-ra Serkowskiego].
1782. *Krzemieniewski Seweryn.* Untersuchungen über Azotobakter chroococcum Beij. Kraków, Bull. Intern. Acad. 1908, 929 — 1050. [Kraków, uniw.].
1783. — *i Krzemieniewska Helena.* Zur Biologie der Stickstoffbindenden Mikroorganismen. Kraków, Bull. Intern. Acad. 1906, 560 — 77. [Kraków, uniw.].
1784. — *Kugler Stefan.* O technicznym zastosowaniu elektrodukcji w cukrownictwie. Warszawa, Gaz. cukr. 1908, 30, 282—89, 309—15.
- (1785). — Rzut oka na rozwój elektrolizy w cukrownictwie. Warszawa, Gaz. cukr. 1907, 28, 341—45, 361—70.
1876. — O elektrolitycznym odbarwianiu soków. Warszawa, Gaz. cukr. 1907, 28, 286—93.
- (1787). *Kujawski K.* Towaroznawstwo. Podręcznik dla uczniów szkół handlowych i pracowników w zawodzie kupieckim. Część I-sza. Warszawa, 1907, 8-ka, str. 158, rys. 52.
1788. *Kurowski Edward.* Sole berylu z kwasami organicznymi. Warszawa, Chem. Polski 1908, 8, 553—56. [Odessa, uniw.].
1789. — *i Tanatar S.* Niekotoryja soli berillija i eirkonija. Petersburg, Żurn. Russk. Chim. Obszcz. 1907, 39, 936—43. [Odessa, uniw.].
(d. e. n.)

Patenty rosyjskie.

Podał Inż. W. Jakubowski.

Patent № 15102 z dn. 28/II 1909 r., zgłoszony dn. 26/II 1907 r. Wydany fir. „Knoll et Co, chemiczna fabryka” w Ludwigshafen. Przedmiot patentu stanowi: sposób otrzymywania α -chloroweoizowaleryanów mocznika, polegający na tem, że na bezwodniki chlorowcowe α -chloroweoizowaleryanowych kwasów działa się mocznikiem.

Patent № 15103 z dn. 28/II 1909 r.; zgłoszony dn. 10/VII 1907 r. Wydany G. Imbertowi w Norymberdze w Niemczech. Przedmiot patentu stanowi: 1) Sposób otrzymywania pochodnych aromatycznych glicyny, polegający na tem, że eter haloidowinilowy ogrzewa się z aniliną i jej homologonami w obecności wody, lub spirytusu wodnego. 2) Wykonanie sposobu wspomnianego w p. 1, polegające na tem, że, w celu zmniejszenia ilości aminu działającego, dodaje się w czasie reakcji substancji wiążących kwas, naprz. kredę lub t. p.

Patent № 15111 z dn. 28/II 1909 r.; zgłoszony dn. 7/XII 1907 r. Wydany K. Dorantowi w Grodzisku. Przedmiot patentu stanowi: 1) Odmiana sposobu rafinowania cukru, opisanego w patencie № 10661, polegająca na tem, że zaczyna się działać wodą na cukier o niższem współczynniku czystości.



a następnie w miarę nasycania roztworu, na cukry o stopniowo wyższym współczynniku czystości. 2) Odmiana wskazanego w p. 1 sposobu polega na tem, że na cukry o stopniowo wyższych współczynnikach czystości działa się syropem rafineryjnym albo białym melasem.

Patent № 15119 z dn. 28/II 1909 r., zgłoszony dn. 27/III 1906 r. Wydany A. Hessemu w Wilmersdorfe. Przedmiot patentu stanowi: sposób usunięcia mających nieprzyjemny zapach części składowych z olei sosnowych, polegający na tem, że uprzednio przerobione, w razie potrzeby, za pomocą ługów i ziem alkalicznych oleje, destyluje się z dodaniem niewielkiej ilości metalu alkalicznego lub ziem alkalicznych z zastosowaniem lub bez zastosowania próżni.

Patent № 15121 z dn. 28/II 1909 r., zgłoszony dn. 7/XII 1907 r. Wydany O. L. Ahrensowi, P. A. Schmittowi, Chr. Moslemu i K. A. M. Wepferowi w Niemczech. Przedmiot patentu stanowi: sposób konserwowania mięsa, polega na tem, że natarte powierzchni solą kuchenną mięso poddaje się, w zamkniętych kadziach, powtórnemu działaniu kwasu węglowego przy ciśnieniu 2-ch do 3-ch atm. w przeciągu 12—24 god., następnie wypompowuje się, póki znajdujący się w kadziach kwas węglowy zawierać będzie nie więcej nad 1% powietrza.

Patent № 15139 z dn. 28/II 1909 r., zgłoszony dnia 3/IX 1907 r. Wydany A. Müntzingowi w Sztokholmie. Przedmiot patentu stanowi: sposób otrzymywania celulozy przez gotowanie drzewa przy nieustannej cyrkulacji ługu przez kocioł, polegający na tem, że włókna w miarę rozgotowywania się są zabierane przez krążący roztwór i wyławiane przyrządami odpowiedniami (naprz. za pomocą cedzidla).

Patent № 15140 z dn. 28/II 1909 r., zgłoszony dn. 20/XI 1904 r. Wydany G. Zejfertowi w Petersburgu. Przedmiot patentu stanowi: sposób zamaczania jęczmienia w celu przygotowania słodu, polega na tem, że do zamaczania używa się wody, w której uprzednio rozpuszcza się kwaśne węglany wapnia i magnezu, w ilościach niezbędnych do imitowania wód naturalnych, stosowanych przy fabrykacji pewnych gatunków piwa, w celach wydostania gorzkich substancji ekstraktywnych.

Patent № 15142 z dn. 28/II 1909 r., zgłoszony dn. 9/VIII 1904 r. Wydany J. Boumie i S. B. Selhorstowi w Haadze. Przedmiot patentu stanowi: sposób otrzymywania mleka niezawierającego cukru, polega na tem, że za pomocą wirówki oddziela się od mleka krowiego tłuszcz, który po przemyciu wodą, starannie miesza się w stosunku żądanym z roztworem kazeiny, otrzymanym przez rozpuszczenie w wodzie strąconej w odtłuszczonej mleku kazeiny za pomocą dodawania wodzianu sodu do słabo kwaśnej reakcyi, jak też soli wapiennej i fosforanu w celu otrzymania naturalnego zapachu i koloru mleka i usunięcia zwarzania się jego przy gotowaniu.

Patent № 15144 z dn. 28/II 1909 r., zgłoszony dn. 10/XII 1907 r. Wydany K. Schwickerathowi w Bonie. Przedmiot patentu stanowi: 1) sposób przyrządzania preparatu białkowego z ryby, wolnego od zapachu i smaku tej ostatniej, polegający na tem, że do odwaru, otrzymanego w autoklawie, dodaje się roztworu soli kwasu manganowego, ogrzewa się do 70 — 80° C. oddziela się od osadu i ciecz wyparowywa do suchości. 2) Odmiana sposobu opisanego w p. 1, polega na tem, że do odwaru dodaje się tyle tlenku, dwutlenku, wodorotlenku manganowego, lub węglanu ziemi alkaliczniejszej. — ile potrzeba do wywołania osadu, następnie cedzi się, dodaje soli kwasu manganowego, nagrzewa się, żeby oddzielić połączenia manganowe, następnie cedzi się i odparowywa.



Patent № 15156 z dn. 28/II 1909 r.; zgłoszony dn. 15/II 1906 r. Wydany O. A. H. H. Köstersowi w Gemelingenie. Przedmiot patentu stanowi: 1) Sposób przygotowywania płynnych emulsji z olei, tłuszczów i t. p. i wody, polegający na tem, że do roztworu soli kwasów tłuszczowych, zwykle używanych, dodaje się amidków lub arylamidków kwasów tłuszczowych, w celu otrzymania emulsji stałych tak w zimnie, jak i przy temperaturze wrzenia. 2) Odmiana sposobu opisanego w p. 1 polega na tem, że do emulsji dodaje się gliceryny lub innych substancji, powiększających ciężar gatunkowy wody.

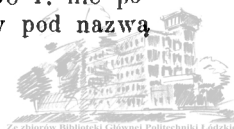
Patent № 15170 z dn. 28/I 1910 r.; zgłoszony dn. 21/VI 1907 r. Wydany firmie „I. Basler et Co“ w Bazylei. Przedmiot patentu stanowi: 1) Sposób otrzymywania kamfenu, polegający na tem, że chlorowoderek pinenu nagrzewa się z bezwodnymi łatwotopliwymi solami metali ciężkich i wyższych kwasów tłuszczowych. 2) Odmiana sposobu opisanego w p. 1 polega na tem, że do soli, w celu obniżenia temperatury ich topliwości, dodaje się zasad aromatycznych.

Patent № 15171 z dn. 28/II 1910 r. zgłoszony dn. 20/IX 1906 r. Wydany firmie „I. Basler et Co“. Przedmiot patentu stanowi: 1) Sposób otrzymywania eteru szczawiowego izoborneolu, polegający na tem, że na kamfen działa się kwasem szczawiowym. 2) Wykonanie sposobu wskazanego w p. 1 polega na tem, że reakcja odbywa się w obecności płynów rozpuszczających. 3) Wykonanie sposobu wymienionego w pp. 1 i 2 polega na tem, że reakcja odbywa się w obecności kwasu siarczanego lub t. p. substancji kondensujących.

Patent № 15187 z dn. 28/II 1909 r.; zgłoszony dn. 5/V 1907 r.; wydany Tow. Akcyjnemu „Burmeister et Wains“ w Kopenhadze. Treść patentu stanowi: sposób zabezpieczenia od rdzy naczyń żelaznych pobielanych do mleka i t. p., polegający na tem, że na stronie wewnętrznej naczynia umieszcza się w zagłębieniach odpowiedniej wielkości płytki metaliczne lub ze stopu, elektropozytywnego w stosunku do żelaza.

Henryk Caro.

Dnia 11 września zmarł w Mannheimie Henryk Caro, którego nazwisko trwale związane jest z rozwojem chemii stosowanej ubiegłego stulecia. Urodzony w Poznaniu w 1834 r. po odbyciu studiów uniwersyteckich w Berlinie wstępuje w Mühlheimie do przemysłu farbiarskiego, a po kilku latach przenosi się do Anglii. Była to epoka, gdy fabrykacja barwników anilinowych dopiero znajdowała się w zaczątku. Caro pracuje gorliwie na tem polu, i owocem tej pracy jest indulina i patentowana wspólnie z Dalem i Martinsem żółć manchesterska. W roku 1866 powraca do Niemiec, a w dwa lata później obejmuje kierownicze stanowisko w fabryce badeńskiej. Działalność H. Caro w tem olbrzymim przedsiębiorstwie jest szeregiem pierwszorzędnych zdobyczy w dziedzinie fabrykacji barwników syntetycznych, i zbytecznem byłoby tu wyliczać jego zasługi. Równoległe z tem idą jego prace naukowe ogłaszane wspólnie z Graebem, Liebermannem i v. Bayerem o alizarynie, kwasie rozolowym, akrydynie, oksyantrachinonach, nitrozodwumetyloanilinie i nitrozofenolu. Po przejściu do zarządu towarzystwa fabryki badeńskiej w 1890 r. nie porzuca pracy w laboratorium i odkrywa kwas nadsiarkowy, znany pod nazwą



„kwasu Caro“. Dzięki wybitnym zdolnościom organizacyjnym zmarły położył też wielkie zasługi przy wprowadzeniu i udoskonaleniu niemieckiego prawa patentowego.

Zdenko Skraup.

W pełni sił zakończył nagle życie dnia 11 września w Wiedniu prof. Zdenko Skraup, przeżywszy lat 60, wypełnionych niezwykle owocną pracą naukową. Po ukończeniu politechniki praskiej Skraup jako asystent prof. Rochlendera w Wiedniu wstępuje na pole naukowe z pracą o utlenianiu cynchoniny, która określiła kierunek jego dalszej pracy w dziedzinie chemii organicznej. Pod wpływem prof. Liebena przeprowadza ważne badania nad żelazocyankami i błękitem pruskim, ale wkrótce powraca do pracy nad alkaloidami chinu, gdzie niemal wszystko jeszcze pozostawało do zrobienia, i wyświetlenie ich budowy chemicznej stanowi w znacznej mierze jego zasługę. Drugim dziełem Skraupa, któremu zjednało szeroki rozgłos, są syntezы chinoliny i jej pochodnych w 1880 r. Powołany do Graeu na katedrę chemii w politechnice, a następnie w uniwersytecie, prowadzi dalej badania nad morfiną, nad przemianą kwasu maleinowego w fumarowy, nad powstawaniem nowej biozy przy hydrolizie celulozy, a w 1904 r. rozpoczyna badania nad ciałami białkowymi. W tymże czasie na skutek ponawianych zaproszeń przyjmuje katedrę chemii w uniwersytecie wiedeńskim. Skraup był człowiekiem o szerokim wiodokregu naukowym: jakkolwiek jego działalność naukowa zamykała się przeważnie w ramach chemii organicznej, jednak rozwijająca się wtedy chemia fizyczna miała w nim gorącego zwolennika, i sam nawet ogłosił parę prac z tej dziedziny.

Wiadomości bieżące.

Nowe podręczniki. Świeżo opuścił prasę pierwszy zeszyt „Chemii Organicznej“ Dr. St. Opolskiego, zawierający część ogólną, węglowodory nasycone i ich pochodne. Dzieło przeznaczone do użytku słuchaczy szkół wyższych obejmuje przeszło 40 arkuszy. Pozostałe trzy zeszyty mają być gotowe na 1 marca r. p. Wkrótce ma się też ukazać obszerny podręcznik chemii organicznej w opracowaniu prof. D-ra Marchlewskiego, a następnie podręcznik chemii fizyologicznej tegoż autora. Brak oryginalnego opracowania chemii nieorganicznej na poziomie uniwersyteckim będzie w przyszłości usunięty, bowiem prof. prof. Bruner i Tolłoczko rozpoczęli już pracę nad obszernym podręcznikiem chemii nieorganicznej.

Przemysł węglowy w Królestwie Polskim. W pierwszym półroczu r. b. kopalnie w Królestwie Polskim wyprodukowa-

ły 25,594,505 centn. m. węgla, czyli o 5% mniej, niż w tym samym czasie r. ub. W czerwcu wyprodukowano 4,311,587 centn. Sprzedano w czerwcu 3,995,848 centn., a mianowicie na kopalniach—584,447 centn., wysłano kolejami 3,695,831 centn. i wysłano wodą 15,570 centn. Zapasy w końcu czerwca wynosiły 781,133 centn. Wysyłka węgla kolejami podług kierunków była następująca: w Królestwie Polskiem 3,538,052 centn., za Białystok 15,360 centn., za Brześć 2,515 centn., za Kowel 56,795 centn. i zagranicę 83,109 centn.

Przywóz nafty do Niemiec w ciągu pierwszych siedmiu miesięcy dwu lat ostatnich wyniósł (w tonnach):

	1910 r.	1909 r.
Z Austrii	71,727	78,391
„ Rumunii	10,721	12,818
„ Rosyi	24,824	19,362
„ Stanów Zjedn.	448,239	414,182



Produkcya złota w Transwaalu w lipcu r. bież. data 610,644 uncyi, wartość 2,593,934 £., wobec 598,339 uncyi wartości 2,541,584 £. w czerwcu r. b.

Wartość produkcji złota w Transwaalu w ostatnich czterech latach była następująca:

	w miesiącach				(w funtach sterlingów)
	1910	1909	1908	1907	
stycznia	2,554,451	2,612,836	2,380,124	2,293,741	
lutym	2,445,088	2,400,892	2,301,971	2,086,434	
marcem	2,578,877	2,580,498	2,442,022	2,287,391	
kwietniu	2,629,535	2,578,804	2,403,500	2,281,110	
maju	2,693,785	2,682,699	2,472,143	2,227,838	
czerwcu	2,655,602	2,621,818	2,424,329	2,155,976	
lipcu	2,713,083	2,636,965	2,482,608	2,362,813	
sierpniu	—	2,597,646	2,496,869	2,357,602	
wrześniu	—	2,575,760	2,496,112	2,285,424	
październiku	—	2,558,902	2,624,012	2,351,344	
listopadzie	—	2,539,146	2,609,685	2,335,406	
grudniu	—	2,569,822	2,806,235	2,478,659	
Razem	18,270,421	30,925,788	30,975,610	27,503,738	

Niemiecki przemysł żelazny. Towarzystwo niemiecko-luksemburskie nosi się z zamiarem zjednoczenia z Towarzystwem „Dortmunder Union“ przez zakupienie wszystkich akcji tego towarzystwa, a dalej z zamiarem powiększenia własnego kapitału zakładowego o 36,5 milionów, tak, że cały kapitał akcyjny wynosić będzie około 100 milionów marek. Zarząd towarzystwa niemiecko-luksemburskiego zwołał na 8 września r. b. zebranie ogólnie

do Bochumu i przedstawił akcyonaryuszom następujący plan użytkowania nowych akcji: Suma 22,200,000 użyta ma być na wykupno akcji Unii dortmundzkiej, 4,000,000 na zakupno nowych akcji i terenów, reszta zaś w sumie 10,300,000 marek na zapłacenie zobowiązań objętego towarzystwa, oraz zasilenie funduszu obrotowego. W nabywaniu nowych akcji będą mieli pierwszeństwo dotychczasowi akcyonaryusze, którym przysługiwac będzie prawo nabycia za każde 10 posiadanych akcji 1 nowej akcji po kursie 170%.

Następujące dane dają obraz stopniowego powiększania się kapitału towarzystwa niemiecko-luksemburskiego od chwili ostatniej sanacji z r. 1904.

Kapitał akcyjny wynosił w roku 1904 20 milionów marek, w 1905—24 milionów marek, w roku 1908—42 milionów marek, w roku 1909—50 milionów marek, w kwietniu 1910 r.—63,5 milionów marek, w końcu 1910 r. 100 milionów marek.

A zatem w ciągu lat 6 przez zakupno nowych towarzystw zwiększył się kapitał zakładowy pięciokrotnie.

Z przemysłu miedzianego w Rosji. Poniższa tablica daje obraz produkcji w przewozie i spożyciu miedzi w ostatnich dziesięciu latach.

Lata	produkcya	zagraniczy przywóz	spożycie
w tysiącach pudów			
1901	517	686	1,203
1902	578	1,088	1,666
1903	564	899	1,463
1904	600	1,262	1,862
1905	600	1,171	1,771
1906	630	820	1,450
1907	901	272	1,109
1908	1,031	270	1,153
1909	1,117	213	1,256

Produkcję w r. b szacują na 1,387,000 pudów.

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 64, tel. 196-40.



Ze zbiorów Biblioteki Głównej Politechniki Łódzkiej