

CHEMIK POLSKI

CZASOPISMO

POŚWIĘCONE WSZYSTKIM GAŁĘZIOM CHEMII
TEORETYCZNEJ I STOSOWANEJ

Nr 34.

24 (11) sierpnia 1904 r.

Rok IV

Postępy w fabrykacji celuloиду.

Przez d-ra. B. Szoląyskiego.

Przemysł celuloидowy jest jeszcze stosunkowo młody, pierwsze jego początki datują się od r. 1864, w którym Parkes wprowadził po raz pierwszy do handlu produkt nazwany przez niego „Ksytonitem“ albo też „Parkesitem“. Właściwy handel celuloидem zaczął się dopiero około r. 1875-go. W r. 1877 istniało w Niemczech 7 fabryk surowego celuloиду, jedna zaś tylko w Stanach Zjednoczonych.

O właściwej fabrykacji celuloиду mało można znaleźć publikacyj w literaturze. Nieco obszerniej pisał w tej kwestyi jedynie Borekmann. Dzieli on sposoby fabrykacji celuloиду na dwa typy. Do typu pierwszego należą sposoby, w których nitroceluloza mieszana jest z kamforą i dalej przerabiana z użyciem ciepła i ciśnienia (procesy fabrykacji Hyatta, Tribouilleta i Besancelea, pat. niem. 6828), w sposobach zaś typu drugiego nitroceluloza zostaje rozpuszczona w roztworach kamfory na zimno, a celuloид surowy otrzymywany przez następne odparowanie rozpuszczalnika.

Najważniejsze znaczenie w fabrykacji celuloиду ma właściwie dalszy przerób materiału surowego, odbywający się albo w specjalnych maszynach do ugniatania, albo też przy pomocy walców ogrzewanych, w obu razach z użyciem wyższej temperatury i ciśnienia,

Fabrykacja niebezpieczna, zarówno z powodu wybuchowych własności nitroceluloży jak i dla łatwej zapalności stosowanych w niej rozpuszczalników organicznych, wymaga licznych bardzo środków ostrożności i ścisłej kontroli.

Niebezpieczeństwo spowodowane przez stosowanie łatwo palnych i lotnych rozpuszczalników dałoby się usunąć jedynie przez specjalne konstrukcje aparatów i maszyn, takie mianowicie, aby cały przerób masy surowej mógł być przeprowadzony w aparatach zamkniętych, pozwalających równocześnie na regenerację rozpuszczalnika. Szczególniej punkt ostatni, mogący obniżyć koszty fabrykacji bardzo znacznie, powoduje liczne zabiegi techniki w tym kierunku. O ostatecznym wyniku na razie jeszcze nie jednak zakomunikować nie można.



Drugie źródło niebezpieczeństw w fabrykacji celuloиду, a mianowicie ogromna wrażliwość celulozy nitrowanej zarówno na wyższe temperatury, jak i na działania mechaniczne, a powodująca często straszne wybuchy, nie dające się ani przewidzieć ani często nawet wytłumaczyć, może być przynajmniej po części usunięte przez stosowanie możliwie czystego materiału, w szczególności materiału zupełnie obojętnego. Nie brak też polecanych w tym celu sposobów specjalnego oczyszczania nitrocelulozy, opierających się na spostrzeżeniu, że trwałość i wytrzymałość bawełny strzelniczej obniżają szczególnie zawarte w niej niemal zawsze połączenia niższego rzędu, powstające przez częściowy rozkład, a w szczególności utlenianie celulozy i jej estrów kw. azotowego podczas nitrowania ¹⁾. Tak np. pat. niem. 133954 poleca następujący sposób oczyszczania nitrocelulozy. Świeżo nitrowaną celulozę wymywa się naprzód jak zwykle zimną wodą aż do oddalenia kwasów wolnych, potem gotuje się ją w nadmiarze wody w kotle w 135° i pod ciśnieniem 3 atm. przez 6 godzin i wymywa wreszcie zimną wodą, aby oddzielić produkty rozkładu. Materiał tak oczyszczony ma być znacznie wytrzymalszym na działania zewnętrzne i temperaturę wyższą. W tym samym celu pat. amer. 655792 poleca mieszanie nitrocelulozy z roztworem chlorku cynku w takiej ilości, aby powstała masa o konsystencji śmietany i ogrzewanie tej mieszaniny do 80—100°. Po wymyciu otrzymuje się materiał znacznie trwalszy. W pat. amer. 677012 jest natomiast podany sposób bezpieczniejszej fabrykacji celuloиду. Polega on zaś na tem, że nitrocelulozę się oziębia („zamraża“), w tym stanie miele razem z kamforą, miesza następnie z rozpuszczalnikiem i dopiero wtenczas temperaturę wedle potrzeby podwyższa.

Poza temi próbami sposób fabrykacji celuloиду pozostał pierwotny. Udoskonaleniu uległy jedynie aparaty i strona techniczna procesu, trzymane oczywiście przez pojedyncze fabryki w ścisłej tajemnicy. Dlatego też wiadomości o tem w literaturze są nadzwyczaj skąpe i pochodzą niemal wyłącznie z zapowiedzi patentowych.

W nowym sposobie fabrykacji celuloиду, opatentowanym przez L. Moranea (pat. fr. 296811), bawełnę nitruje się jak zwykle, wymywa, suszy i prasuje tak, aby nie zawierała więcej niż 15—20% wody. Materiał taki rozpuszcza się i roztwory oczyszcza w osobnych aparatach w temp. wrzenia, przyczem ułatwiający się rozpuszczalnik zostaje regenerowany przez kondensację. Roztwór pyroksyliny przepuszcza się następnie przez rury z małemi otworami w ściankach, przyczem otrzymuje się rodzaj nici. Te miesza się następnie z kamforą i alkoholem i przerabia jak zwykle. Sposób ten ma zużywać znacznie mniej rozpuszczalnika i kamfory.

Według pat. amer. 657535 Hagemanna i Zimermanna wyrabia się celuloid przez mieszanie nitrocelulozy naprzód z roztworem jakiegoś wodorotlenku

¹⁾ Porównaj także Z. f. angew. Chem. 1904, 1018. E. Bergmann i A. Junk „Zur Prüfung der Stabilität von Nitrocellulose“.



metal, np. NaOH. Na otrzymane w ten sposób połączenie molekularne działa się chlorkiem metalu takiego, aby jego wodzian stracił się, jako nierozpuszczalny. Rozpuszczalnik i sole rozpuszczalne wymywa się, a produkt żelatynuje z kamforą i odpowiednim rozpuszczalnikiem.

Obecnie głównym celem pracy na polu celuloidu jest nierozwiązana jeszcze kwestya zastąpienia kamfory przez substancje mniej lotne, nie nadające gotowemu materiałowi tak silnego zapachu, jaki powoduje kamfora, a z drugiej strony wytwarzanie materiału trudniej palnego i odporniejszego na działanie gorąca i ognia. W pośrednim już tylko związku z przemysłem celuloidowym są wreszcie dążenia do wytwarzania technicznego kamfory sztucznej. Synteza kamfory jest już wprawdzie faktem dokonany, odkąd Komppa przeprowadził kwas dwuketokamforowy w kwas kamforowy, praktycznego znaczenia jednak synteza ta mieć oczywiście nie może. Wszystkie wogóle dokonane dotąd syntezy w gromadzie związków terpenowych są procesami znacznie droższymi, aniżeli wydobywanie tych połączeń z materiałów dostarczanych nam przez naturę. Znaczenie praktyczne może mieć natomiast jedynie zamiana połączeń terpenowych tanich w połączenia cenniejsze—i tą też drogą posługiwano się w próbach dotychczasowych.

Z projektów tego rodzaju najczęściej dyskutowany jest sposób wytwarzania kamfory przedsiębiorstwa elektro-chemicznego „Ampère“ w Jersey City, z olejku terpentynowego amerykańskiego (pat. niem. 134 553). Polegać on ma na działaniu bezwodnego kwasu szczawiowego na odwodniony pinen w temperaturze, przechodzącej 100°. Otrzymana w ten sposób mieszanina kamfory i estrów alkoholów terpenowych (szczawiowego i mrówkowego), przez destylację i utlenianie powstającego z tych estrów przez zmydlenie borneolu daje kamforę. 350 cz. olejku terpentynowego dawać ma 100 cz. kamfory. W reakcyi pierwszej powstawać ma szczawian pinylowy, który przez ogrzewanie rozkłada się na kamforę, wodę i CO. Według wiadomości podawanych w dziennikach fachowych miała zostać założona specjalnie w tym celu fabryka, bliższych jednak wiadomości ani o tem nowem przedsiębiorstwie ani też o wytwarzanej w ten sposób kamforze dotąd jeszcze niema.

Natomiast doświadczenia Schindelmeisera¹⁾ wykazały, że reakcje zachodzące w procesie tym są bardzo skomplikowane, że borneol taniej może być otrzymany z olejku eterycznego sosny syberyjskiej.

Jeszcze mniej wiarogodnym zdaje się być sposób „zamiany olejku terpentynowego na ciało mogące zastąpić kamforę w dotychczasowym jej zastosowaniu“, opisany w pat. franc. 317 804 przez Maguiera i Brangera. Utlenianie ma się sposobem tym odbywać drogą elektrochemiczną przez elektrolizę kamfenu otrzymanego z wodorochlorku pinenu, w kwasie siarczanym. W ostatnich wreszcie czasach rozeszła się wiadomość, że firma niemiecka Schering w Berlinie produkuje sztucznie kamforę i puszcza ją już w handel.

¹⁾ Dziennik ross. tow. chemiczn. 34, 954.



Sposób fabrykacyi jest jednak jeszcze nieznan. Dążenia do sztucznego wytwarzania kamfory mają rację bytu, szczególniejsz odkąd ceny kamfory naturalnej podskoczyły znacznie w górę z powodu monopolu japońskiego a w ostatnich czasach z powodu wojny rosyjsko-japońskiej.

O licznych staraniach około zastąpienia kosztownej i odznaczającej się zbyt silnym zapachem kamfory czy to całkowicie, czy też tylko w części, przez inne ciała organiczne, posiadające równą kamforze zdolność rozpuszczania nitrocelulozy, świadczy niezliczony szereg patentów, polecających w tym celu ciała z najrozmaitszych szeregów połączeń organicznych.

Jednym z najstarszych patentów tej kategorii jest p. niem. 80 776, polecający zamiast kamfory, formanilid, acetanilid, benzanilid i t. p. ciała, które stopione lub rozpuszczone żelatynują nitrocelulozę. Według pat. niem. 93 009 roztwór 5 *kg* octanu amonowego w 10 *l* alkoholu rozpuszcza 20 *kg* nitrocelulozy.

Cały szereg patentów niem. firmy dr. Zühl i Eisemann poleca następujące ciała zamiast kamfory do fabrykacyi celulozoidu: α i β octan naftyłowy (118 052), produkty substytucyi kw. octowego grupami fenolowemi i naftolowemi, oraz estry tych kwasów (119 036), ketony metylo-naftyłowy, dwunaftyłowy, metoksynaftyłowy i t. p. (122 166), estry kw. oksanilowego, jak np. ester metyłowy (25 cz. na 75 cz. nitrocelulozy) lub benzyłowy (30 cz. na 100 cz.). Wszystkie te ciała rozpuszczają nitrocelulozę również dobrze jak kamfora, dają jednak produkty trudniej palne i bezwonne. Podobne własności posiadają według p. 128 956 także produkty halogenowe substytucyi węglowodorów arom., tak np. mieszaninę 40 *kg* dwuchlorobenzolu i 100 *kg* n.-celulozy można przerabiać, używając odpowiedniego rozpuszczalnika, zupełnie tak samo jak mieszaninę celulozoidową. Inna firma francuska wytwarza według p. fr. 292 983¹⁾ znacznie tańszą masę celulozoidową z 1000 cz. n.-celulozy, 600 cz. alkoholu, 300 cz. acetonu i 100 cz. naftalinu. Według innego patentu tej samej firmy (Soc. gener. pour la fabr. d. mat. plastiques²⁾) kamforę zastąpić można octanem naftyłowym w stosunku 1 : 1 i otrzymuje się masę przezroczystą. Ponieważ celulozoid, otrzymany zapomocą naftalinu, posiada jego silny zapach przeto p. fr. 300 676 zamiast naftalinu poleca jednonitronaftalin. N.-celulozę miesza się z nitronaftalinem i ewentualnie kamforą, miele i przerabia za dodaniem rozpuszczalnika, jak np. benzyny lub octanu amyłowego, na masę podobną do celulozoidu. Produkt otrzymany np. z 1 *kg* n.-celulozy, 410 *g* kamfory 210 *g* nitronaftalinu, 350 *g* alkoholu i 172 *g* benzyny, jest żółto zabarwiony i bez woni. Według pat. fr. 295 592 kamfora skutecznie może być zastąpiona przez pewne połączenia kwasów sulfonowych aromatycznych, jak np. przez estry alkylowe kw. p. toluolosulfonowego (etyłowy i glicerynowy), albo jego estry alfyłowe (fenyłowy i kresylowy), wreszcie przez połączenie sulfanilidowe jak np. toluolosulfanilid. Masy tak otrzymane nadawać się mają szczególniejsz do fabrykacyi papierów fotograficznych.

¹⁾ Pat. niem. 117 542. ²⁾ Chem. Rev. 1901, 8, 76.



Zamiast kamfory p. niem. 127 816 (Meister Lucius i Brüning) poleca estry alkylowe i alfyłowe kwasu ftalowego, podczas gdy według p. niem. 127 816 tę samą własność posiadają połączenia acetylowe aminów aromatycznych drugorzędowych jak np. acetylodwufenylamin; acetylofenylotolilamin i t. p. Ciała te dają z n.-celulozą produkty bezbarwne, bezwonne i przezroczyste o wielkiej elastyczności i dające się bardzo dobrze politurować. Według pat. ang. 13 131 ¹⁾ kamforę mogą zastąpić połączenia typu acetochlorhydryny, dające się otrzymać przez działanie kw. octowego i chlorowodoru na glicerynę i następną dystalację. Tak samo zastąpić mogą kamforę i estry glicerynowe np. kwasu benzoowego, również estry kwasów ftalowego, bursztynowego, alkohole alifatyczne jak pulegon, tujon lub oleje naturalne, ciała te zawierające.

Z nowych patentów tej samej kategorii wymienić należy p. niem. 139 589 ²⁾, polecający estry kw. węglowego i fenolów, kresolów lub naftolów jako rozpuszczające nitrocelulozę, (np. 35 cz. węglanu dwufenylowego i 65 cz. n.-celulozy).

Według p. n. 139 738 ³⁾ nitrocelulozę rozpuszczają estry kw. sebacynowego, otrzymane przez utlenianie oleju rycynowego lub kokosowego kw. azotowym i estrowanie alkoholem metylowym. Połączenia te tak łatwo rozpuszczają n.-celulozę, że mniej ich potrzeba niż kamfory.

Fabryka reńska gumy i celuloidu (p. niem. 140 263) zamiast kamfory poleca estry kwasowe połączeń cukrowych, jak np. glukozy, lewulozy, laktozy i sacharozy. Nadawać się mają szczególnie w tym celu estry masłowy i stearynowy glukozy, czteroacetylowany cukier mleczny, kwas glukozodwuwinny i inne.

Według pat. 140 855 tej samej firmy n.-celulozę rozpuszczają nawet same połączenia cukrowe, jeśli stosowane są na gorąco i pod ciśnieniem. Niepsując innych właściwości celuloidu, połączenia te obniżają znacznie jego palność. Ta sama wreszcie firma w p. 140 480 jako ciała mogące zastąpić naftalin w celuloidzie podaje węglowodory zawierające w cząsteczce grupę naftalinową, jak np. fenylnaftalin, dwunaftyl i t. p. Produkt otrzymany z ich pomocą jest bez woni—przezroczysty i bezbarwny.

Nie brak również posługujących się w fabrykacji celuloidu kazeinem lub jego solami. Tak np. H. E. Franquet w pat. niem. 138 783 poleca przerabianie nitrocelulozy z kamforą i kazeinem, przyczem powstaje materiał tańszy od celuloidu, bardzo twardy, nieprzemakalny i plastyczny w temp. 70—90°. Sposób fabrykacji polega na tem, że roztwór n.-celulozy w kamforze miesza się z kazeinem, traktowanym poprzednio roztworem boraksu i odwodnionym następnie. Pod działaniem boraksu kazein staje się plastycznym. Według patentu dodatkowego 139 905 zamiast czystego kazeinu lepiej jest użyć jego soli metalicznych. Dla produktów przezroczystych nadaje się sól glinowa, dla białych sól cynkowa lub magnezowa, dla zabarwionych sole Mn, Fe, Cu i Ni.

¹⁾ Pat. niem. 125 315.

²⁾ Dr. Zühl i Eiseman.

³⁾ Dr. I. Goldsmith.



Dla ułatwienia przerobu przemysła się te sole przed mieszaniem z nitrocelulozą wodą i 1—5%-ym roztworem boraksu.

Również i pat. amer. 700 471 poleca kazein do przerabiania z nitrocelulozą na masę celuloidową. Sposób polega na przerabianiu zmoczonej odpowiednim rozpuszczalnikiem nitrocelulozy z roztworem kazeinu i boraksu w alkoholu.

Przedmiotem całego szeregu innych patentów jest niemniej ważne zadanie uczynienia celuloidu mniej palnym i trudniej zapalnym. Cel ten osiągnięty być może głównie przez odpowiednie dodatki.

Według pat. ang. 9086 ¹⁾ trudno palny celuloid otrzymuje się przez mieszanie nitrocelulozy z solami glinowymi, przyczem kamfora może być zupełnie usunięta; np. roztwór AlCl_3 albo $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ stęża się możliwie daleko, miesza z n.-celulozą i rozpuszcza w octanie etylowym lub t. p., albo odwodnioną sól glinu rozpuszcza się w alkoholu, dodaje eteru i alkoholu lub także i kamfory i rozpuszcza w tym płynie nitrocelulozę. Produkt tak otrzymany nadawać się ma także jako jedwab sztuczny.

Według pat. ang. 8201 celuloid staje się niezapalnym, jeśli się zmiesza 25 cz. celuloidu rozpuszczonego z 6 cz. MgCl_2 w roztworze alkoholowym i 3 cz. proszku azbestowego. Masę taką można wprost w formy odlewać. Pat. niem. 149 704 poleca w tym samym celu dodanie podwójnej lub poczwórnej ilości estrów alkylowych kwasu krzemowego do gotowego celuloidu lub mieszaniny n.-celulozy z kamforą. Otrzymana tak masa jest przezroczysta, plastyczna i elastyczna, a przytem bardzo trudno palna (15 cz. celuloidu, 15 cz. rozpuszczalnika i 70 cz. krzemianu amyloвого, albo 15 cz. celuloidu, 40 cz. rozpuszczalnika i 45 cz. krzemianu etylowego).

Trudniej palne produkty otrzymać można, jeśli w fabrykacyi celuloidu kamfora zastąpiona zostanie przez estry kw. fosforowego, np. fosforan trójfenyłowy lub trójkresylowy i trójnaftyłowy (pat. niem. 128 120 ¹⁾). Z tym samym skutkiem użyte być mogą produkty halogenowe podstawienia wspomnianych połączeń; np. 30 *kg* estru obojętnego dwuchlorofenolu i H_3PO_4 i 100 *kg* n.-celulozy miesza się z dodaniem w razie potrzeby rozpuszczalnika, przerabia dalej jak celuloid i otrzymuje produkt jeszcze trudniej palny (pat. niem. 142 832) ²⁾). Podobnie zachowują się estry kw. fosforowego, zawierające oprócz grup fenolowych także alkoholowe. Np. 100 *kg* n.-celulozy i 50 *kg* estru dwufenyloetyłowego lub 100 *kg* n.-celulozy i 45 *kg* estru kresylodwumetyłowego. Estry te otrzymuje się z fenolów i POCl_3 , a stanowią one ciała oleiste lub masłowate, destylujące się w próżni bez rozkładu. Takie estry rozpuszczają nitrocelulozę jeszcze łatwiej i czynią celuloid jeszcze mniej palnym (142 971) ²⁾). Nitrocelulozę rozpuszczają wreszcie i takie połączenia kw. fosforowego, które oprócz grup fenolowych zawierają także grupy anili-

¹⁾ A. M. Plaisetty w Paryżu.

²⁾ Dr. Zühl i Eisemann.



nowe. Produkty z nich otrzymane są twardsze (40 cz. anilidu kw. dwufenylofosforowego i 100 cz. nitrocelulozy (pat. niem. 144 648)¹⁾).

Na zakończenie wymienić wypada kilka sposobów wytwarzania mas podobnych do celulozoidu, omijających jednak stosowanie nitrocelulozy. Pierwsza fabryka austriacka sody w Hruszowie wyrabia podobną masę w następujący sposób (niem. pat. 115 856): Tkaninę bawełnianą traktuje się najprzód 25%-wym roztworem NaOH, wyciska i pozostawia przez 3 dni w naczyniach zamkniętych. Materiał wystawia się potem na działanie pary CS₂, aż się stanie żółto-brunatnym i przejrzystym. Przeprowadza się go potem przez wodę, w której pęcznieje bez utraty struktury, suszy początkowo na płytach w zwykłej temperaturze, później w 100° i wymywa w końcu 5%-wym kw. octowym i wodą. Masa tak otrzymana jest przejrzysta, daje się giąć w temp. 100°, pokrywać wzorkami i bielić chlorkiem. Nową masę plastyczną, przezroczystą i niełatwo palną otrzymuje się według pat. fr. 317 008 z celulozy acetylowanej. 100 cz. takiej celulozy traktuje się w cieple roztworem 50 cz. kamfory w chloroformie lub kw. octowym lodowatym i odparowuje później rozpuszczalnik. Także inne połączenia acetylowe nadają się do tego sposobu (pat. niem. 118 538, 120 713, 85 329, 83 368 i 115 347).

Według pat. niem. 117 878 otrzymuje się surogat celulozoidu przez prze-rób soli glinowych lub cynkowych kwasów tłuszczowych i żywicznych z odpowiednim rozpuszczalnikiem, jak benzyną, benzołem i t. p. Masy te suszy się i nadaje im twardość w obecności ogrzanego powietrza. Np. 6 cz. olejanu, 4 cz. stearynianu i 1 cz. żywicznanu glinowego miesza się z 100 cz. benzolu i suszy w cienkich warstwach.

Syntezy galanginy, izogalanginy i kemferolu.

Przez **Feliksa Dobrzyńskiego.**

W pracach nad barwnikami, dokonanych przez St. Kostaneckiego i jego uczniów, wybitne miejsce zajmuje grupa pochodnych γ -pyronu. Z rozlicznych tych działów jednym z najciekawszych, a grupę γ -pyronu już prawie wyczerpującym, jest dział flawonolów.

Zasada metodyczna syntez flawonolów²⁾, jak słusznie przewidział prof. Kostanecki³⁾, jest bardzo ogólna, więc znaleźć musiała pole szerokie. Zastosowano ją także w ostatnich czasach do syntezy dwu barwników naturalnych: kemferolu⁴⁾ i galanginy⁵⁾. Pozatem okazało się pożądanem przeprowadzenie syntezy w przyrodzie wprawdzie nie spotykanego, teoretycznie jednak ciekawego izomeru galanginy—przez Kostaneckiego izogalanginą⁶⁾ nazwanego.

¹⁾ Dr. Zühl i Eisemann. ²⁾ Chemik Polski, dr. Lampe. ³⁾ Ber. d. deutschen chem. Gesell. 1904, 792, St. v. Kostanecki und I. Tambor: Versuche zur Synthese gelber Pflanzenfarbstoffe. ⁴⁾ Ber. 1904 Publ. № 323, St. v. Kostanecki, V. Lampe u. I. Tambor: Synthese des Kämpferols. ⁵⁾ Ber. 1904 Publ. № 427, St. v. Kostanecki, V. Lampe u. I. Tambor: Synthese des Galangins. ⁶⁾ Ber. 1904, Publ. № 428. F. Dobrzyński u. St. Kostanecki: Ueber ein Isomeres des Galangins.



Danych historycznych o galanginie i kemferolu najwięcej dostarcza piękna a wyczerpująca praca analityczna Jahnsa ¹⁾ „Ueber die kristallisirbaren gelben Farbstoffe der Galangawurzel“. Pierwszego stwierdzenia obecności pochodnej kemferolu w korzeniu Galangi dokonał w r. 1839 Brandes ²⁾ i pierwszy też otrzymaną stąd substancję nazwał kemferylem. W 1881 r. ukazuje się powyżej wspomniana publikacja Jahnsa, w której autor wskazuje niejednorodność kemferyle Brandesa; dowodzi w niej istnienia mieszaniny kemferyle z nowo przez niego spostrzeżonemi ciałami galanginą i alpininą.

We własnych swych poszukiwaniach Jahns posługuje się następującą metodą: Przez działanie alkoholu otrzymuje wyciąg, który po odparowaniu i wyklóceniu z eterem, wreszcie uwolnieniu od niego, tworzy ciecz ciemną i gęstą. Przez pozostawienie w spoczynku ciecz ta poczyną wydzielać kryształki, które przemywane chloroformem i alkoholem, a wreszcie z roztworu alkoholowego osadzone wodą, przedstawiają 0,3 — 0,5% użytej masy korzenia. Przez kilkakrotną krystalizację z alkoholu (75%) wydzielą się produkty, który po dalszej krystalizacji z rozcieńczonego roztworu daje wreszcie kemferyle, już o stałej temperaturze topienia: 221—222° C. Pozostały roztwór alkoholowy zawiera w przeważnej ilości galanginę, która po krystalizacji z rozcieńczonego (20%) alkoholu, a następnie zwykłego wykazuje temperaturę topienia 214—215°.

Galanginy otrzymano tą drogą 0,1, a kemferyle 0,06—0,08%. Przez powolne suszenie i równoczesne stwierdzanie ubytku masy okazała się własność łączenia się kemferyle z jedną cząsteczką wody krystalizacyjnej. Czysty, bezwodny produkt należało zbadać, analiza jednak podaje liczby, mogące w przybliżeniu służyć aż trzem różnym wzorom. Możliwość zachodziła związków o 13, 16 i 21 atomach węgla. Dla wykluczenia dwu z tych możliwości, a przychylenia się na korzyść trzeciej—podjęto badania połączeń z zasadami nieorganicznymi. Badania te dowiodły racjonalności jedynie wzoru o 16 atomach węgla t. j. $C_{16}H_{12}O_6$ oraz, wykazując konieczność przyjęcia pewnej ilości grup wodorotlenowych, wyjaśniły funkcję części obecnego w nich tlenu. Pierwszem zadaniem po stwierdzeniu wodorotlenów jakościowem, było ich oznaczenie ilościowe. Do tego celu zdążano przez połączenie acetylowe, dane jednak doświadczenia były również bliskie teoretycznym liczbom tak dla dwu, jak i dla trzech grup acetylowych, zatem i wodorotlenowych. Mianowanie alkalimetryczne kwasu octowego okazało się nie do użycia, gdyż mimo odporności kemferyle na ług potażowy, związek acetylowy rozpadał się szybko, dając aldehyd anyżowy.

Pozytywne wreszcie wyniki dał dwubenzoilokemferyle $C_{16}H_{10}O_6(C_7H_5O)_2$, który przemawia za dwoma wodorotlenami.

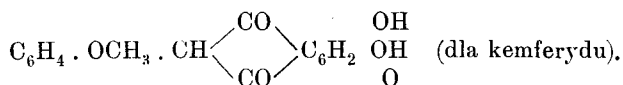
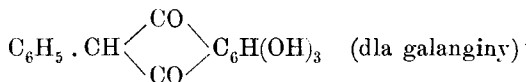
Badania nad produktami utlenienia wykazały, że produktami rozpadu kemferyle w razie użycia HNO_3 są: kwas szczawiowy i anyżowy. Przez stapianie z wódrzianem potasu cząsteczka się rozpada również, przyczem powstają kwas szczawiowy, octowy i floroglucyna, a przypuszczalnie i kwas paraoksybenzoesowy.

Galagina przez Jahnsa otrzymana, krystalizuje się z alkoholu w składzie $C_{15}H_{10}O_5 + \frac{1}{2}C_2H_5 \cdot OH$, a z rozcieńczonego (70—80%) z wodą w stosunku cząsteczkowym $C_{15}H_{10}O_5 + H_2O$. Otrzymany związek ołowiany galanginy świadczy o obecności grup hydroksylowych, których ilość, przez otrzymanie związku acetylowego o wzorze $C_{15}H_7O_5(C_2H_3O)_3$, jako trzy musi być oznaczona. Rozkład galanginy, wywołany stężonym kwasem azotowym, dał jako ciała prostsze kwasy szczawiowy i benzoowy.

Sumując wreszcie wyniki poszczególne swej pracy, Jahns podaje dla tych dwu ciał wzory przypuszczalne:

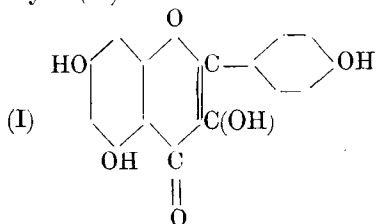
¹⁾ Archiv der Pharmacie 1882, 161; Ber. 14, 2385 (1881). ²⁾ Arch. d. Pharm., Brandes (2) 19, 52.



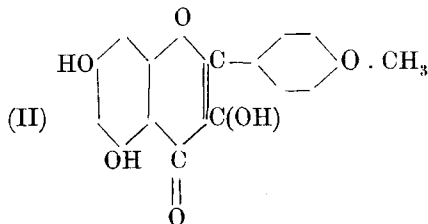


Dalsze prace nad temi związkami wyszły z laboratorium prof. Kostaneckiego.

W r. 1896 po raz pierwszy został otrzymany kemferol, a to przez dwuetylowanie kemferedu ¹⁾. Podane w tym czasie przez Kostaneckiego wzory dla kemferolu (I) i kemferedu (II).



1, 3, 4' trójoksyflawonol

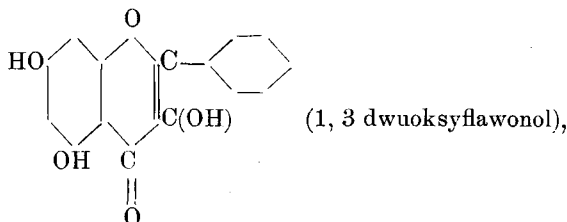


4' metoksy-1, 3 dwuoksyflawonol

potwierdzają się w zupełności przez obecną syntezę.

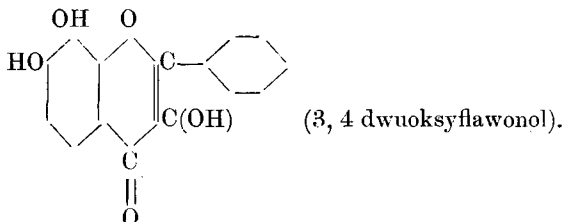
Galangina zwróciła baczniejszą na siebie uwagę w r. 1893, podczas badań nad chryzyną ²⁾. Wybitne podobieństwo zachowania się chryzyny, galanginy i kemferedu ³⁾ zmusiło do przyjęcia galanginy za produkt kondensacji floriglucyny.

Kostanecki i Herstein ⁴⁾ przyjęli, jako konsekwencję tego, następującą budowę galanginy:



i tutaj trafności rozumowania najwidoczniej dowodzi nowa poniżej opisana synteza.

Izogalanginie jako produktowi kondensacji galacetofenonu przypisuje się wzór:



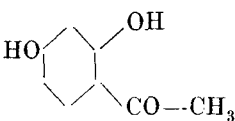
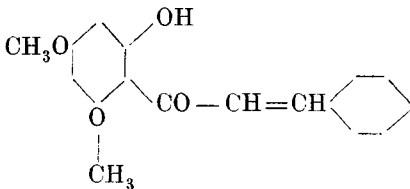
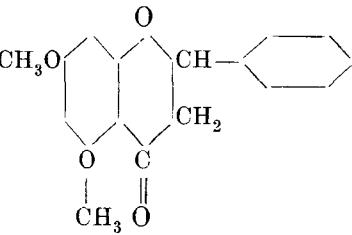
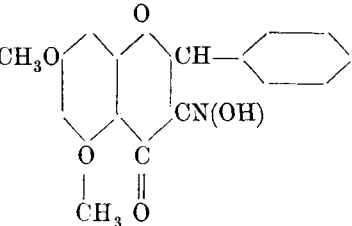
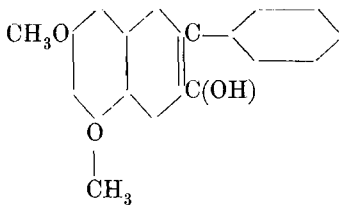
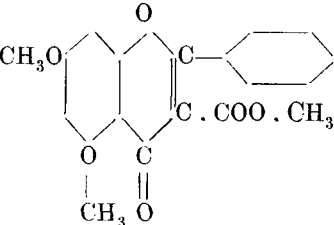
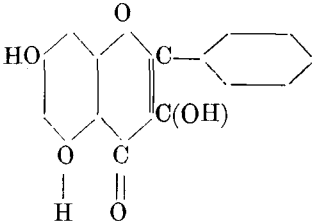
Wszystkie te trzy związki otrzymane zostały za jedną myślą przewodnią.

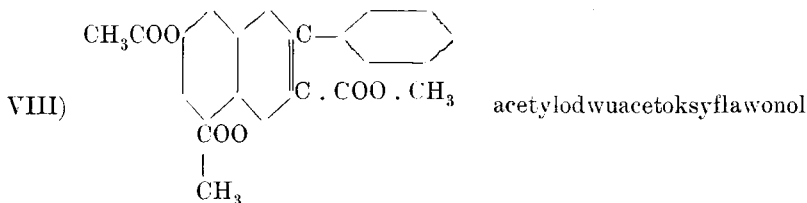
Dla jaśniejszego przeglądu podaję wzory ważniejszych produktów przejściowych syntezy galanginy i to w porządku genetycznym.

¹⁾ Ber. 34, 3723 (1901) Gordin, v. Kostanecki; Gordin. Diss. Bern. 1897

²⁾ Ber 26, 2901, (1893) v. Kostanecki. ³⁾ Ber. 28, 2302, (1895) v. Kostanecki und Tambor

⁴⁾ Ber. 32. 318, (1899) Herstein u. v. Kostanecki.

- I)  floracetofenon
- II)  (dwumetoksy) chalkon
- III)  (dwumetoksy) flawanon
- IV)  (dwumetoksy) izonitrozoflawanon
- V)  (dwumetoksy) flawonol
- VI)  acetylodwumetoksyflawonol
- VII)  (dwooksy) flawonol



Również z floroglucyny, a więc o tym samym pierścieniu fenolowym z aldehydem jednak anyżowym zamiast benzoesowego (galanginy), wywodzi się kemferol; izogalangina natomiast, zachowując z galanginą zgodność w pierścieniu aldehydowym, jest pochodną nie floroglucyny, ale pyrogallolu.

We wszystkich tych trzech syntezach kondensacja odpowiednich fenolów z kwasem octowym prowadzi do oksyacetofenonu. Wprowadzenie grup metylowych, z równoczesnym pozostawieniem jednego hydroksylu wolnego, a to dla możliwości zamknięcia pierścienia pyronowego i następująca potem kondensacja z odpowiednim aldehydem, dąży do otrzymania chalkonu. Pierścień jeszcze otwarty chalkonu przez gotowanie z kwaśnym (HCl lub H₂SO₄), rozcieńczonym (H₂O) alkoholem zamyka się i daje (metoksy) flawanon. Odpowiedni dobór rozcieńczenia alkoholu i słabszego lub silniejszego jego zakwaszenia, wskutek niezmiernej ilości możliwych kombinacji, a braku wszelkich uzasadnionych wskazówek z góry, z drugiej strony zazwyczaj bardzo uciążliwa krystalizacja, tworzą przełomowy moment syntezy. Otrzymany tak zmuśniami próbami flawanon różni się od flawanolu pojedynczym swem wiązaniem i grupą metylenową w miejscu karbinolowej.

Wszystkie usiłowania wprowadzenia bezpośredniego grupy wodorotlenowej spełzły na niczem; pozostała zatem jedynie droga pośrednia. Najskuteczniejszą okazała się następująca metoda ogólna, przez Kostaneckiego do tego szeregu połączeń wprowadzona. Polega ona na podstawieniu grupą izonitrozową dwu wodorów grupy metylenowej zapomocą kwasu azotowego (z azotynu amyłowego i kwasu solnego) i zmydlenia tak powstałego izonitrozoflawanonu. Zmydlenie idzie zupełnie gładko, a przetworami reakcy są hydroksylamin i metoksyflawonol. Ten ostatni pod wpływem stężonego jodowodoru utracą grupy metylowe, przyczem powstaje oksyflawonol, zatem w poszczególnych wypadkach: kemferol, galangina i izogalangina.

Dla stwierdzenia wolnej grupy wodorotlenowej (miejsce z w pierścieniu 7-pyronu) acetyluje się związek jeszcze przed redukcją jodowodem. Powstały tak związek acetylowy, odmetylowany i po raz wtóry zacetylowany, jest już ciałem o wszystkich hydroksylach zobojętnionych kwasem octowym; jego analiza wykazuje sumę grup wodorotlenowych.

Jak to z całego toku pracy widać—nie należy mieć żadnych wątpliwości, co do tożsamości galanginy i kemferolu syntetycznych z naturalnemi. Mimo to sumiennej pracy wątpliwości nastęrczały się same. Zgodność reakcyj podanych przez Jahnsa z reakcyami związków syntetycznie budowanych nadawała syntezom cechę wielkiej pewności, mimo to jednak szczegół pracy Jahnsa o niefluoryzowaniu roztworu galanginy (w H₂SO₄) dał nieco do myślenia, gdyż galangina Kostaneckiego, Lampego i Tam-bora okazywała fluorescencyę i to wyraźną. Pomocną niezmiernie do wyświeślenia tej różnicy okazała się próbka naturalnego produktu, jaką Jahns ofiarował przed laty dziesięciu do zbiorów Kostaneckiego. Według przypuszczeń Jahnsa zanieczyszczona miała być ona nieco kemferydem, co jej nadawać mogło inne własności optyczne—zatem i fluorescencyę, jaką istotnie okazywała. Czystość tej próbki, zatem i niezależność fluorescencyi od rzekomej domieszki kemferydu stwierdzono oznaczeniem jej punktu topliwości, barwieniem zapraw glinowych i zgodnością związków acetylowych jej samej i produktu sztucznego. Na zasadzie powyższych danych Kostanecki, Lampe



i Tambor doszli do przekonania, że wszystkie te próby, jako doskonale zgodne, odmówić muszą wszelkich podstaw wątpliwościom, jakieby płynąć mogły z publikacji Jahnsa.

Pomimo niezgodności danych o ilości hydroksylów i topliwości (różnica $= 4^{\circ}$ C.) naturalnego i sztucznego kemferolu, bezsprzeczność tożsamości wynika z następującego:

1) Kemferyd naturalny, który jest w istocie 4' metoksy-kemferolem, przez redukcję daje związek we wszystkich reakcjach identyczny z kemferolem syntetycznym.

2) Pochodne acetylotrójacetoksy obu produktów, mając zupełnie zgodne punkty topliwości, świadczą wymownie o wspólności substancji macierzystej.

3) Benzoilowa pochodna kemferydu Jahnsa nie świadczy jeszcze wcale o istnieniu tylko dwu hydroksylów, gdyż według „reguły Kostaneckiego“ grupa hydroksylowa w peri do karbonylowej trudno się podstawia grupą benzoilową. Różnica danych o ilości hydroksylów pochodzi, co jest zresztą jasne, z niecałkowitego benzoilowania.

We wszystkich pochodnych tych trzech flawonolów zachodzi pewne dość charakterystyczne powinowactwo. Chalkony, bez względu na różnice w rdzeniach fenolowych i aldehydowych, dzięki im właściwym cechom ciał nienasyconych ($-\text{CH}=\text{CH}-$) są zawsze zabarwione, podczas gdy flawanony, będąc izomeryczne z temi ostatnimi, mając jednakże węgiel nasycony ($-\text{CH}_2-\text{CH}-$), zupełnie są bezbarwne.

Izonitrozo-związki mają grupę $\text{C}=\text{N}-(\text{OH})$, są przeto, choć słabo—jednak zabarwione, flawonole wreszcie są i zabarwione i ciągną na zaprawę; ta ostatnia właści-

wość ma swoje źródło w kompleksie tylnktogenicznym:
$$\begin{array}{c} -\text{C}-\text{C}=\text{C}< \\ \parallel \quad | \\ \text{O} \quad (\text{OH}) \end{array}$$
 Różnice

w natężeniu barwienia bawełny zaprawionej leżą w pierścieniu fenyłowym tych związków.

Jasne zestawienie daje galangina z izogalanginą. W galanginie znajdujemy położenie peri grupy OH do CO, podczas gdy izogalangina ma dwa wodorotleny w położeniu orto, tem się też tłumaczy, że izogalangina tak silnie ciągnie na zaprawę, i że w tym kierunku tak mocno wyprzedza galanginę.

Kemferol prócz dwu hydroksylów floroglucyny posiada jeszcze jeden w położeniu para do miejsca β rdzeniu pyronowego, mimo to jednak nie różni się od galanginy w barwieniu prawie niczem.

Dział patentowy.

PATENTY ROSSYJSKIE

Opracowane przez J. Bieleckiego i K. Jabłczyńskiego.

Bielenie przędzy lnianej w motkach.

Motki wygotowane w ługu sodowym i przemyte wodą poddaje się działaniu wodnego roztworu kwasu siarkawego, który najlepiej wprowadzać od dołu pod ciśnieniem, w celu dokładnego nasycenia przędzy kwasem siarkawym. Gdy roztwór kwasu siarkawego odcieknie i przędza zostanie przemyta wodą, wpompowuje się znów do naczynia rozpuszczony w wodzie chlor, pod którego działaniem motki przędzy zostają pewien czas. Po wypuszczeniu roztworu bielącego, przędzę rozwiesza się na powietrzu.

(Pat. ros. 8814, 5/VI-02—30 IV-03. A. Vogelsang w Dreźnie).

Drukowanie barwnikami siarkowemi.

Barwniki siarkowe handlowe strąca się z roztworu w siarczku alkalicznym za pomocą kwasu i przemywa wodą do usunięcia reakcji kwaśnej. Otrzymany produkt,



zawierający jeszcze mniej lub więcej siarki, miesza się z dwuwęglanem sodowym, dodaje zagęszczacza, a w razie potrzeby i środka redukującego, aby ułatwić rozpuszczanie podczas parowania, a wreszcie drukuje i paruje. Jako środki redukujące bywają stosowane: siarczyn, siarczek, mrówczan lub ksantogenian sodowy, glukoza i t. p.

Farby drukowane nie podlegają działaniu mydła i praniu.

Liczne recepty stosowania różnych barwników siarkowych handlowych podane są w patencie.

(Pat. ros. 8816, 22/III-02—30/IV-04. T-wo fabryk produktów chemicznych Thann i Miluza w Tann).

Bielenie lub przygotowanie do bielenia włókien roślinnych.

Do 1—2%-owego ługu sodowego dodaje się krzemianu sodowego w celu zwiększenia konsystencji roztworu i oleju mineralnego lub jakiego innego pod postacią emulsji z mydłem sodowym lub potażowym. Stosunek części składowych mieszaniny jest następujący: 1,75 funtów ang. mydła, 14 f. krzemianu sodowego, 1,5 f. NaOH, 1,75 oleju i 45 l wody. Dla batystu i podobnych materiałów ilość wody zwiększa się do 70 l.

Tkaniny lniane, lub bawełniane w stanie wyciągniętym pokrywa się w odpowiednich aparatach powyższą mieszaniną, mającą w 30—40° C. konsystencję masy żelatynowej, a następnie poddaje działaniu pary. Wszystkie części nie będące celulozą ulegają rozkładowi.

(Pat. ros. 8828, 15/II-1900—30/IV-04. Ch. F. Cros i G. A. Parkes w Memore w Angli).

Bromopochodne indyga

Dodając do 26,2 cz. drobno sproszkowanego indyga suchego, oblanego dwusiarczkiem węgla, czterochlorkiem węgla lub jakimkolwiek innym rozpuszczalnikiem obojętnym, 8,1 cz. bromowodoru i ilość chloru, niezbędną do wydzielenia bromu, baczając zarazem, aby temperatura była niska i masa ustawicznie mieszana, otrzymuje się jednobromindygo, które po zagotowaniu zostaje odcedzone.

Stosując na tę samą ilość indyga 16 cz. bromu i 7 cz. chloru i postępując w podobny sposób, można otrzymać dwubromindygo.

(Pat. ros. 8836, dodatkowy do pat. 8736, 31/VIII-02—30/IV-04. A. W. Rahtjen w Hamburgu).

Otrzymywanie p-p'-dwuamidodwufenylaminu.

Dotychczasowa metoda otrzymywania p-p'-dwuamidodwufenylaminu polegała na redukcji indaminu. Wydajności były słabe i metoda wskutek tego kosztowna.

W patencie niniejszym produktem wyjściowym jest p-p'-dwunitroformylo- lub acetylodwufenylamin, otrzymywany przez nitrowanie formylo- lub acetylodwufenylaminu, mieszaniną kwasu azotowego i siarczanego.

Sposób postępowania jest następujący:

14 kg drobno sproszkowanego i zmieszanego z niewielką ilością wody dwunitroformyldwufenylaminu dodaje się stopniowo do ogrzanej do 60°—90° mieszaniny z 30 kg opiłek żelaznych, 250 l wody i około 0,5 kg H₂SO₄ 66° Bé. W temperaturze tej miesza się około 5 godzin, dopóki osad zawieszony w masie zredukowanej nie zmieni koloru brązowego na czarny. Ochłodziwszy masę do 40—50° C., dodaje się 20—40 kg H₂SO₄, aż do kwaśnej reakcji i wydzielania wodoru, poczem farbuje się natychmiast i, po ochłodzeniu, wydziela z filtratu zasadę zapomocą octanu sodowego. Dwuamidoformyldwufenylamin otrzymuje się w drobnych, słabo zabarwionych kryształkach.

Chcąc mieć wolny p-p'-dwuamidodwufenylamin, filtrat, otrzymany po zakwaszeniu masy zredukowanej kwasem siarczanym, nasycy się jeszcze zapomocą 10 kg kw.



siarczanego 66° Bé i zagotowuje. Po ochłodzeniu wydziela się bardzo rozpuszczalny siarczan p-p'-dwuamidodwufenylaminu w drobniutkich kryształkach, gdy niewielkie ilości zasad izomerycznych pozostają w roztworze.

Stosując dwunitroacetylodwufenylamin, zmydlenie zachodzi wolniej, ale rezultaty są jednakowe.

(Pat. ros. 8841, 11/I-03—30/IV-04. Fabryka farb dawn. Meister, Lucius i Brüning w Höchst n/M.).

Bielenie włókien roślinnych.

Patent zaleca kąpiel z nadtlenu metalu alkalicznego i mydła z dodaniem lub bez sody, szkła wodnego lub soli magnezowych albo glinowych, a w celu osłabienia działania nadtlenu na włókno dodanie krochmalu, kleju lub żywicy. Dobre rezultaty ma dawać kąpiel z 1—3 cz. nadtlenu sodu lub potasu, 2—3 cz. tłustego mydła białego i 4—6 cz. krochmalu. Nadtlenek alkaliczny dodaje się do mieszaniny krochmalu i mydła na zimno. Materiał do badania ogrzewa się do 50—100° C. w ciągu 4—6 godzin, zależnie od tego, czy proces odbywa się w naczyniu zamkniętem czy otwartem. Po skończonej operacji materiał przemywa się starannie i na kilka godzin pogrąża jeszcze w wodzie zakwaszonej, w celu usunięcia wszelkich śladów ciał utleniających lub związków powstałych podczas procesu bielenia.

(Pat. ros. 8844, 17/V-02—30/IV. A. Gagedois z Done pod Lille we Francji).

Wytwarzanie trwałej czerni na wełnie.

Wiadomem jest, że barwniki o-oksyjednoazowe, otrzymywane z o-amidofenolu i jego pochodnych, posiadają cechy barwników zaprawowych i dają bardzo trwałe laki jeżeli je traktujemy na włóknie solami metali, a osobliwie chromu. Zapomocą barwników tych nie można było jednak otrzymać odcieni czarnych, któreby nie zmieniały się po długotrwałem traktowaniu towaru wracą wodą, t. j. któreby wytwarzały t. zw. proces „potting”.

W patencie obecnym opisany jest cały szereg barwników, dających po chromowaniu czerni trwałą i odpowiadających wszelkim wymaganiom praktyki. Otrzymuje się je przez połączenie kwasów sulfonowych o-amidofenolu lub o-amido-m-krezolu lub ich pochodnych nitrowych albo halogenowych z 1:5 albo 2:6 dwuoksynaftalonom lub też z 1:7 amidonaftolem i ich kwasami jednosulfonowemi.

Przykład farbowania towaru w sztukach: kąpiel farbiarska zawiera 6% barwnika, otrzymanego z kwasu o-amidofenolo-p-sulfonowego i 1:5 dwuoksynaftalinu, 3—6% H₂SO₄ i 10% soli glauberskiej. Towar wprowadza się w 80° C., ogrzewa do wrzenia i gotuje około $\frac{3}{4}$ godz. Otrzymany odcień bordeaux zmienia się na żywy czarny przez gotowanie w ciągu $\frac{1}{2}$ godz. z 3—4% dwuchromianu potasowego w tejże kąpieli lub w świeżej, zmieszanej z 3—4% kwasu siarczanego.

(Pat. ros. 8854, 5/IX-02—30/IV-04. Fabryka farb dawn. Fr. Bayer i S-ka w Elberfeldzie).

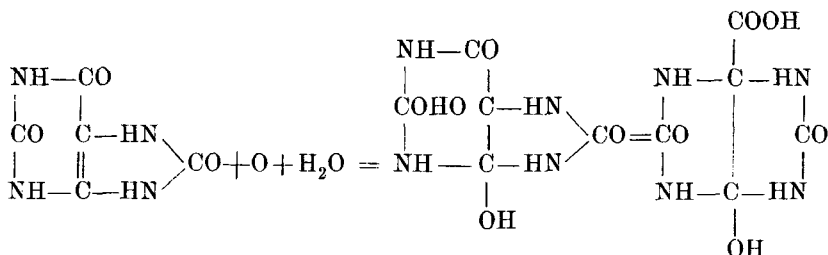
Przegląd literatury chemicznej.

O utlenianiu kwasu moczowego w roztworze alkalicznym.

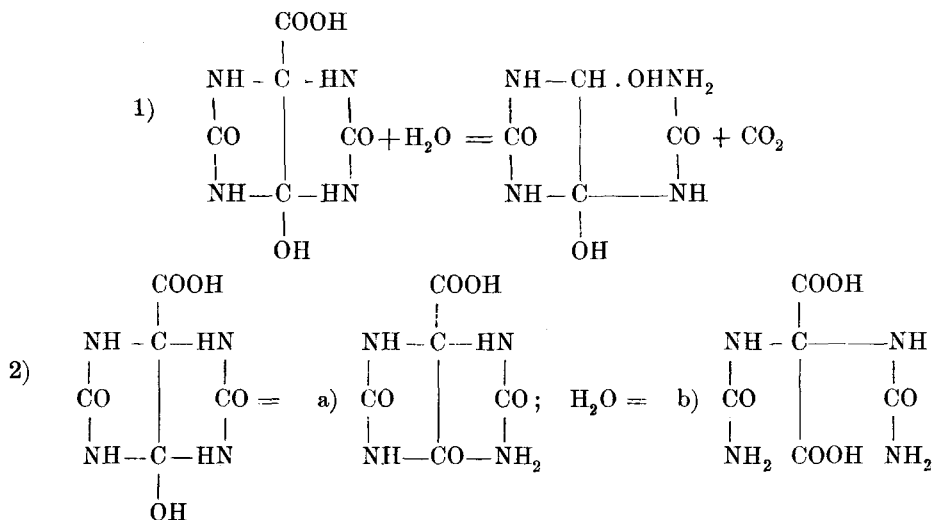
Liebig i Wöhler dowiedli w swoim czasie, że utlenianie kwasu moczowego przebiega inaczej w roztworze kwaśnym niż w alkalicznym; mianowicie w pierwszym przypadku zachowuje się pierścień i tworzy się aloksan, podczas gdy w następstwie utleniania nadtlentkiem ołowiu lub nadmanganianem potasu następuje rozerwanie pierścienia i otrzymuje się alantoina. Przebieg tej reakcji, tak prosty na pierwszy rzut oka,



w rzeczywistości okazuje się bardziej złożonym, jak tego dowiódł R. Behrend. Według niego początkowo tworzy się kwas glikolurylooksykarbonowy, według równania:



który następnie doznaje przemiany w dwu kierunkach:



Związek wyrażony w równaniu 1) po przesączeniu roztworu od wydzielonego dwutlenku manganu i zakwaszeniu kwasem octowym wydziela na gorąco alantoinę, związek zaś wyrażony wzorem 2 a) przez ogrzewanie z ługiem potażowym przechodzi w (2 b) kwas uroksanowy. Behrend uskuteczniał utlenianie w taki sposób, że działał 5% roztworem nadmanganianu potasu na kwas moczowy rozpuszczony w ługu.

(Chem. Ztg. 59, 203, XXVIII).

L. E.

Oznaczanie ilościowe azotu, związanego organicznie, zapomocą Na_2O_2 .

W zamieszczonym w № 32 „Chemika” streszczeniu badań F. Koneka nad zastosowaniem nadtlenuku sodu do analizy elementarnej związków organicznych zauważyć się daje brak danych analitycznych, potwierdzających początkowe przypuszczenia autora o możliwości otrzymywania zadowalających rezultatów przez stosowanie nadtlenuku sodu do oznaczania ilościowego azotu. Z dalszych prac Koneka w tym kierunku przeprowadzonych wynika, że azot w niektórych tylko razach ilościowo przechodzi w HNO_3 , w innych zaś zaledwie część jego utlenić się daje. Związki azotowe heterocykliczne, jak również i aromatyczne związki nitrowe, utleniane wielkim nadmiarem Na_2O_2 wykazują zawsze mniejszą zawartość azotu niż rzeczywista, podczas gdy związki tłuszczowe, lub wogóle związki organiczne, zawierające nieznaczne ilości azotu, z łatwością i całkowicie utlenić się dają. Fakt ten Konek przypisuje powolnemu łączeniu się azotu z tlenem.



Bardzo użytecznym okazał się sposób spalania z nadtlenkiem sodu w oznaczeniu ilościowym azotu proteinowego w mące. W tym celu 0,5 g badanego produktu należy suszyć przez godzinę w temperaturze 100—102°, poczem miesza się z 12 g suchego Na_2O_2 w niklowanym cylindrze stalowym. Do tak przygotowanej mieszaniny dodaje się jeszcze 5—6 g Na_2O_2 i mniej więcej 1 g mieszaniny składającej się z 2 części persiarczanu potasu i jednej części kwasu winnego. Po zapaleniu masy zapomocą rozżarzonego druczka żelaznego i ostudzeniu cylindra, wylugowuje się zawartość jego letnią wodą. W roztworze tym, zmieszanym z 15 cm^3 alkoholu i w obecności pumeksu redukuje się azotany na amoniak zapomocą 3 g drobno roztartego stopu Devarda. Wydzielający się podczas destylacji amoniak przechodzi początkowo przez chłodnicę i zostaje następnie zaabsorbowany w mianowanym kwasie siarczanym. Po ukończonej destylacji nadmiar kwasu mianuje się ługiem, używając przytem czerwieni kongowej jako wskaźnika. Próby porównawcze, przeprowadzone przez autora na kilku gatunkach mąki sposobem Kjeldahla i nadtlenkowym, wydały rezultaty zgodne.

(Zeit. f. a. Ch. 31, 1903, 1904).

L. E.

Oznaczanie wolnego kwasu siarczanego w płynach garbujących lub ekstraktach.

Sposób polega na nierozpuszczalności siarczanów w 80% alkoholu. W tym celu 10 g ciekłego lub 5 g stałego ekstraktu wstrząsa się z 90 cm^3 alkoholu absolutnego, przesącza, osad przemywa 90% alkoholem, a przesącz zmieszany ze stężonym kwasem solnym, strąca się na kąpieli wodnej chlorkiem baru.

(Chem. Ztg. 59, 206 XXVIII).

L. E.

Oznaczanie objętościowe cukrów.

Wychodząc z założenia, że cukry redukujące przez utlenianie z alkalicznym roztworem siarczanu miedzi przechodzą w kwasy, L. Rosenthaler opracował metodę oznaczania objętościowego tych cukrów, polegającą na tem, że 5 cm^3 1%-go roztworu dekstrozy lub fruktozy miesza się z 20 cm^3 wody i 30 cm^3 alkalicznego roztworu siarczanu miedzi i mieszaninę utrzymuje się przez 5 minut we wrzeniu. Po precedzeniu i przemyciu wydzielonego tlenu miedziawego 150 cm^3 wody, do przesącza dodaje się normalnego kwasu siarczanego do słabo kwaśnej reakcyi, gotuje przez 10 minut, a następnie mianuje nadmiar kwasu normalnym ługiem potażowym z użyciem fenoloftaleiny jako wskaźnika. Zmniejszenie się alkaliczności roztworu siarczanu miedzi o 1 cm^3 ługu normalnego odpowiada 0,0225 g bezwodnej dekstrozy lub fruktozy. Roztwór alkaliczny siarczanu miedzi przygotowuje się przez rozpuszczenie do 1 l 17,5 g krystalicznego siarczanu miedzi, 75 g gliceryny, 125 g cytrynianu sodu i 100 g 15% ługu sodowego.

(Ztschr. anal. Chem. 1904, 43, 282).

L. E.

Oznaczanie nikotyny w tytuniu.

Odpowiedź na zapytanie w Nr. 33 Chemika.

W celu oznaczenia ilościowego zawartości nikotyny w badanym tytuniu posługujemy się metodą Kisslinga. Brzmi ona jak następuje:

Liście tytuniu, o ile nie są jeszcze w postaci gotowej do palenia, pozbawia się grubszych żeberek, kraje i suszy w ciągu 1—2 godzin w temp. 50—60°, poczem rozciera się wysuszony materiał na gruby proszek jednostajny. Średnia zawartość wody w tytuniu wynosi 4 do 5%. 20 g sproszkowanego tytuniu należy rozetrzeć dokładnie w moździerzyku z 10 cm^3 rozcieńczonego ługu sodowego alkoholowego (6 g wodzianu sodu rozpuścić w 40 cm^3 wody i dodać 60 cm^3 95%-wego alkoholu).



Przygotowaną w ten sposób wilgotną masę trzeba na kilka godzin pozostawić w spokoju, poczem przenieść do tutki papierowej i umieścić w aparacie wyciągowym Soxhleta. Wytrawianie masy eterem trwać powinno 2 do 3 godzin. Masa powinna wypełniać tutkę o ile możności jednostajnie, tak, aby w trakcie wytrawiania nie powtórzyły się kanaliki. Z otrzymanego wyciągu eterycznego odpędza się eter, a pozostałość w kolbie oblewa się 50 cm^3 rozcieńczonego ługu sodowego (1 : 250) i oddestylowuje w strumieniu pary, baczając pilnie, aby płyn destylowany nie przepływał do odbieralnika. Tylko w tych razach, gdy mamy do czynienia z tytuniem bardzo obfitującym w nikotynę, wypadnie odpędzać więcej, niż 400 cm^3 płynu. Jeżeli destylację poprowadzimy w ten sposób, aby po odpędzeniu pierwszych 100 cm^3 płynu w kolbie pozostało tylko 10—15 cm^3 , to można być pewnym, że już cała ilość nikotyny przejdzie do destylatu. Otrzymawszy w ten sposób roztwór wodny nikotyny, przystępujemy do jej oznaczenia drogą objętościową za pomocą $1/_{10}$ -normalnego kwasu siarkowego, w obecności kwasu rozółowego lub nalewki kampeşzowej jako wskaźnika. 1 cząsteczka $\text{H}_2\text{SO}_4 = 98$ części wagowych kwasu odpowiada 2 cząsteczkom nikotyny = 324 częściom wagowym $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2$.

Dr. Maryan Stępowski.

W jednym z najbliższych numerów Chemika Polskiego podamy streszczenie najnowszych badań Kisslinga, dotyczących chemii tytoniu. (Przyp. redakcyi).

Metody międzynarodowe rozbiór nawozów sztucznych.

Drugi kongres międzynarodowy chemii stosowanej w Paryżu w 1896 r. po długiej dyskusyi, dotyczącej różnych metod rozbiór nawozów sztucznych, stosowanych w różnych krajach, uprosił jednego ze swych członków, przedstawiciela Francyi p. Siderskiego, inżyniera chemika, o zebranie i wydanie w języku francuskim wszystkich oficjalnych metod rozbiór nawozów sztucznych. Spełnienie tego zadania wymagało jednak dość długiego czasu, zanim przedstawiciele różnych krajów zdołali zreagować i zakomunikować p. Siderskiemu żądane informacje.

W trakcie tego niektóre kraje zmieniły stosowane metody i wprowadziły systemy państw sąsiednich, jak np. Belgia, Holandia i Wielkie Księstwo Luksemburskie, które, za wspólnem porozumieniem się ustanowiły nową redakcyę. Szwajcarya przyjęła metodę niemiecką. W Niemczech nawet zreagowanie i zakomunikowanie metod oficjalnych wymagało dłuższego czasu.

Trzeci kongres międzynarodowy chemii stosowanej w Wiedniu 1898 r. wyznaczył komisję specjalną dla oznaczenia najlepszych metod analiz nawozów, celem dojścia do porozumienia międzynarodowego.

W pracach tej komisyi, oprócz referenta i zarazem przedstawiciela Francyi p. Siderskiego, uczestniczyli: od Niemiec pp. dr. Maereker, dr. von Grueber i Schneidewind, od Austrii dr. Stromer i Daffert, od Belgii dr. Pettermann i Masson, od Holandyi Hoogenewerff, od Włoch prof. Menozzi, od Szwajcaryi Duserre, od Stanów Zjedn. Ameryki dr. Wiley.

Na 4-ym kongresie chemii stosowanej w Paryżu w 1900 r. komisya przedstawiła swój elaborat, którego treść niżej podajemy, a który wskazuje w zasadzie metody uznane przez kongres za najpewniejsze. Elaborat ten został ogłoszony w 1901 r. pod tytułem *Analyse des engrais—Recueil international des methodes officielles en usage dans les principaux pays d'Europe et d'Amerique*.

Zaznaczyć wypada, że komisya międzynarodowa nie uznała za potrzebne przepisywać szczegółów laboratoryjnych zalecanych przez siebie metod, pozostawiając to uzna-



niu chemików, zaleciła jednak w głównych zarysach metody następujące, które zostały zatwierdzone przez kongres paryski w 1900 r.

I. Oznaczenie wilgoci.

Użyć 100 g substancji poddawanej badaniu i suszyć w 100° C. do stałej wagi. Suszenie substancji zawierających gips powinno trwać co najmniej 3 godziny.

II. Oznaczenie części składowych nierozpuszczalnych.

Użyć 10 g substancji. Pozostałość po działaniu kwasów mineralnych odparowuje się w znany sposób parokrotnie z kw. azotowym, poczem zwilża się słabym kw. solnym, wymywa wodą i suszy w 100° C. do wagi stałej.

III. Oznaczenie kwasu fosforowego.

A. Przygotowanie roztworów.

1. Kw. fosforowy „rozpuszczalny w wodzie”. Użyć 20 g substancji i wstrząsać w ciągu 30 minut z 1000 cm³ wody. Roztwory superfosfatów koncentrowanych trzeba gotować z małym dodatkiem HNO₃ przed osadzeniem P₂O₅, a to dla przemiany kwasu pirofosforowego (który mógłby się znajdować) na kwas ortofosforowy.

U w a g a. Oznaczenie P₂O₅ rozpuszczalnego w cytrynianie winno być dokonane podług Pettermanna.

2. Dla oznaczenia ogólnego P₂O₅ trzeba ogrzewać 5 g substancji z wodą królewską, lub też z mieszaniną 20 cm³ HNO₃ z 5 g stężonego H₂SO₄ w ciągu 30 minut, w kolbie objętości 500 cm³.

Zużle Thomasa zawierające części grubsze trzeba przesiać przez sito 2 mm. Części pozostające rozetrzeć na samem sicie przez lekkie ugniatanie. Oznaczenie P₂O₅ dokonywa się na całej ilości, która przeszła przez sito włącznie z grubszymi częściami.

3. Zużle Thomasa P₂O₅. Trzeba użyć sita 7 mm-go dla oznaczenia stopnia miałkości danych zużli.

a) P₂O₅ rozpuszczalny w cytrynianie. W kolbie objętości 500 cm³, do której uprzednio wiano 1 cm³ alkoholu, dla zabezpieczenia od przylegania substancji do szkła, miesza się 5 g substancji z roztworem 2% kwasu cytrynowego w odpowiednim przyrządzie, robiącym 30—40 obrotów na minutę, w temperaturze 17,5° C.

b) P₂O₅ ogólny. Użyć 10 g substancji i zmieszać w kolbie na 500 cm³ z 25 cm³ wody, a następnie przygotować tę mieszaninę z 50 cm³ stężonego H₂SO₄, często wstrząsając.

B. Próba roztworów.

1. Metoda analizy z molibdenianem jest jedyna, która może być stosowana w razach spornych podług Freseniusa i Wagnera.

2. Metoda analizy cytrynianowa.

3. Kwas fosforowy wolny:

a) dodaje się do roztworu wodnego wskazanego wyżej pod A. 1° oranżu metyloвого i mianuje ługiem sodowym.

b) w metodzie analizy wagowej używa się roztworu alkoholowego.

IV. Oznaczanie tlenków żelaza i glinu.

Stosować metodę analizy E. Glasera z ulepszeniami wprowadzonymi przez R. Jonesa, lub też postępować podług H. Lasnea.

V. Oznaczenie azotu.

1. Azot w saletrze. Jedynie metody bezpośrednie mogą być stosowane.



a) Metody redukcji podług Kühna z Zn, Fe i Na_2O ; podług Desvarda z Cu, Al, Zn i Na_2O .

b) Metody objętościowe podług Lungego, Schlösinga, Grandeau, Kjeldahla i Jodlbauera.

2) Azot amoniakalny. Oznaczanie winno być dokonane przez destylację z magnezją; w razie analizy superfosfatu amoniakalnego trzeba użyć roztworu wskazanego wyżej pod III A. 1°.

3) Azot organiczny. Oznaczać podług Kjeldahla i Jodlbauera lub przez zwęglanie z wapnem sodowanym.

4) Azot ogólny. Podług Kjeldahla i Jodlbauera.

VI. Chlorany i nadchlorany.

Ponieważ obie sole są szkodliwe, a zatem obie winny być oznaczane.

VII. Oznaczenie potasu.

Stosować metodę analizy z chlorkiem platynowym.

VIII. Oznaczanie wapna i magnezyi.

Dla wapna mającego służyć jako nawóz oznaczenie może być dokonane podług metody kolorymetrycznej Tacka lub grawimetrycznej jak zwykle.

Tablica jednostajnej nomenklatury odczynników chemicznych i przyrządów.

Reaktywy i przyrządy	Cieężar właściwy	Zawartość
1. Kw. siarczany	1,40	50 cz. H_2SO_4
2. " " stężony	1,84	100 " "
3. " azotowy	1,20	32 " HNO_3
4. " " stężony	1,52	100 " "
5. " solny	1,12	24 " HCl
6. " " stężony	1,20	39 " "
7. Amoniak	0,96	10 " NH_3
8. " stężony	0,91	25 " "
9. Woda królewska	—	3 cz. kw. wolnego c. wł. 1,12 1 cz. kw. azotowego " " 1,20
10. Kw. cytrynowy	—	20 g kw. solnego na 1 l
11. Przyrząd obrotowy 30—40 obrotów na minutę.		
12. " do wstrząsania 150 obrotów na minutę.		

Te przyrządy można nabywać u Dreysa, mechanika w Halli nad Saalą, lub u F. A. Beyesa w Hildesheimie.

Szczegóły analiz nawozów można znaleźć w następujących wydawnictwach:

1) Protokoll der allgem. Versammlung d. Verbandes landwirtschaftlicher Versuchsstationen im deutschen Reiche. Brema 1890, 1896, Berlin 1892, Würzburg 1893, Münster 1898.

2) Dr. Wiley. Principles and practice of agricultural analysis, Vol. II.

3) Dis. of Chem. U. S. Dept. of agric. Bul 46.

4) Bulletin de la S-té chimique de Paris, 1896.

5) Zeitschrift für angewandte Chemie Ed. Springer. Berlin 1889 i 1898 № 5.

6) Chem. Zeitung 1897, № 1 (Erckmann), № 6 (Sjolema) 1898, № 9 (Brenkelereen), № 59 (Blattner i Brassau), № 36 (Forster).

7) Die chem. Industrie 1898 № 12 i 13.



8) D. Sidersky, Analyse des engrais.

9) Methoden zur Untersuchung der Kunstdüngemittel herausg. von Ver. deutsch. Dunger-Fabrikanten, Berlin 1903¹⁾.
Wład. Kiślański.

Wiadomości bieżące.

Podwójne tory. Ministerium Komunikacji wypracowało nową ilość dystansów kolejowych, na których bezwzględnie mają być układane nowe tory kolejowe. W liczbie ich znajdujemy dystansy: Warszawa-Małkinia i Warszawa-Otłock.

Towarzystwo Akcyjne fabryk cukru Rotermond i Weisse zakończyło rok operacyjny 1903/4 czystym zyskiem w ilości 68 500 rubli. 2% dywidendy od kapitału zakładowego, 2 mil. rubli, wypłacono akcyonariuszom.

Towarzystwo Anonimowe Belgijskie Fabryk Ceramicznych w Warszawie zakończyło 1903/4 rok bez rezultatów. Kapitał załadowy wynosi 1 500 000 franków. W obrocie posiada obligacji na 45 000 fr., dług wynosi 465 000 fr. z którego procenty rocznie wynoszą 48 641 fr. W 1897 r. Towarzystwo nabyło fabrykę „Marywil” w Radomiu, za którą zapłacono 563 716 fr. Kurs akcji na giełdzie Brukselskiej notuje się 50 franków.

Towarzystwo francuskie anonimowe kopalni

„Czeladź” (powiat Będziński, gub. Piotrkowska) zakończyło 1903 r. zyskiem 1647460 fr. Dywidendy wypłacono 780 000 fr. (120 fr. od każdej z 6500 akcji). Węgla wydobyto 437 450 t (380 670 t w roku zeszłym).

Koksowanie czyli zwęglanie torfu przy pomocy prądu elektrycznego. W Anglii zastosowano nowy sposób zwęglania torfu przy pomocy prądu elektrycznego, który ma te zalety, że nie następuje tu pod wpływem prądu wewnętrzna przemiana torfu, oraz nie ulatniają się gazy palne, co ma miejsce w dotychczasowym węglowaniu ogniwem. Sposób jest następujący: wydobyty torf wrzuca się do specjalnych cylindrów obrotowych, w których torf traci 80% wody. Cylindry zaopatrzone są elektrodami, przez które prąd przechodzi do torfu, zwęglając go i przekształcając w formę kulek. Po ukończonej reakcji torf prasuje się i po wysuszeniu idzie do handlu w formie brykiet.

SPROSTOWANIE.

W № 31 Chem. Pol. na str. 601, w. 2 od d. zamiast feno- β -pyronolowym powinno być „feno- γ -pyronolowym”; str. 603, w. 5 od g. zamiast β -pyronowym powinno być „ γ -pyronowym”; pierścień β -pyronowy wogóle jest dotąd nieznan; str. 604, w. 5 od g. (pomijając wzory) zamiast jodoformu powinno być „jodowodoru”.

¹⁾ Niezadługo opuści prasę Podręcznik analizy chemiczno-rolniczej, opracowany przez p. Z. Chmielewskiego z Dublin, a wydany staraniem Chemika Polskiego, w którym przyjęte przez organy międzynarodowe oraz przez nasze instytucje metody rozbiórów są zebrane w całości.
(Przypis. redakcji).

TREŚĆ: Postępy w fabrykacji celulozoidu, p. d-ra B. Szolajskiego. — Syntezy galanginy, izogalanginy i kemferolu, p. Feliksa Dobrzyńskiego. — Dział patentowy. — Przegląd literatury chemicznej. — Oznaczenie nikotyny w tytoniu, p. d-ra Maryana Stępowskiego. — Metody międzynarodowe rozbiórów nawozów sztucznych, p. Wład. Kiślańskiego. — Wiadomości bieżące. — Sprostowanie.

Wydawca J. Leski

Redaktor Br. Znatowicz

Дозволено Цензурою. Варшана 10 Августа 1904 г

Друк Рубieszewskiego i Wrotnowskiego.



Za zbiorów Biblioteki Głównej Politechniki Łódzkiej