

CHEMIK POLSKI

CZASOPISMO

POŚWIĘCONE WSZYSTKIM GAŁĘZIOM CHEMII

TEORETYCZNEJ I STOSOWANEJ

Nr 20.

17 (4) maja 1905 r.

Rok V

Przyczynek do wyjaśnienia sprawy tworzenia się rtęci piorunującej.

Budowa kwasu piorunowego, jako oksymu tlenku węgla, prawie dowiedziona na mocy badań Nefa, Scholla i innych, czyni niezbędnym zbadanie przebiegu przygotowania rtęci piorunującej w technice, ponieważ w tem ostatniem nieodzownym jest użycie siedemnastokrotnej ilości alkoholu w stosunku do wymaganej przez teorię. Od stu lat otrzymuje się bowiem rtęć piorunującą przez utlenianie alkoholu etylowego roztworem rtęci w kwasie azotowym. Pracowano wprawdzie bardzo dużo nad wyjaśnieniem budowy rtęci piorunującej, zagadkowemu jednak mechanizmowi reakcyi tworzenia się jej z wielkiego nadmiaru alkoholu dotychczas uwagi nie poświęcono. L. Wöhler i Theodorovits starali się przez zmianę warunków reakcyi, szczególnie przez zastąpienie alkoholu innemi związkami, odnaleźć jaknajwięcej jej modyfikacyj, a temsamem za pomocą oznaczenia granic tychże dojść do właściwego obrazu reakcyi. Chociaż bowiem własności kwasu piorunowego odpowiadają wzorowi $C:N.OH$, wzór ten zarówno, jak dawniej przyjęty Steinera $C(:N.OH):C(:N.OH)$, nie rzuca światła na proces otrzymywania samego kwasu.

Jedynym, który otrzymał rtęć piorunującą z innego materiału niż alkohol etylowy, był Stahlschmidt (1860). Użył on w tym celu produktu destylacji drzewa, tak zw. lignonu o p. wrz. 61—62°. Dancer uważa lignon za dwumetyloacetal zanieczyszczony alkoholem metylowym, estrem metylowym kwasu octowego i acetonem.

Przepis Stahlschmidta był następujący: do 6 cz. czystego lignonu (punkt wrzenia 61—62°), zmieszanego z 4 cz. wody, dodaje się 4 cz. roztworu azotanu rtęciowego lub rtęciowego w wodzie (1 cz. soli na 8 cz. wody i 4—5 cz. kw. azotowego pierwszego hydratu). Ogrzać płyn na kąpeli wodnej aż do wydzielania się pęcherzyków, odstawić do zaprzestania burzliwej reakcyi i rozcieńczyć zimną wodą. Wydzieli się rtęć piorunująca.

Powtórzenie przepisu Stahlschmidta przekonało autorów, że reakcyja przebiega zarówno z lignonem jak i acetalem (a najlepiej dwumetyloacetalem) w roztworze wodnym tylko z kwasem azotowym dymiącym; zapewne i Stahlschmidt tak postępował, lecz zapomniawszy ważny ten szczegół zaznaczyć. W nieobecności tlenków azotu piorunian wcale się nie tworzy.

Użycie lignonu jako materiału surowego do fabrykacyi rtęci piorunującej miało na względzie zastąpienie drogiego i w tak wielkim nadmiarze zużywanego alkoholu. Produkt jest jednak tak dalece zanieczyszczony ciałami smolistemi, że okazał się nieprzydatnym do napełniania kapsli nabojów. Wydajność jest również bardzo mała, po-



nieważ z alkoholu metylowego, jak już oddawna wiadomo (Dumas, Peligot, Stahlschmidt), pioruniany się nie tworzą.

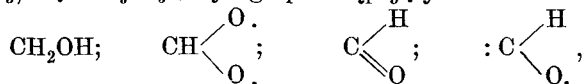
Z różnicy zachowania się acetalów dwumetylowego i dwuetylowego autorowie doszli do wniosku, że właściwym produktem surowym w obu przypadkach jest tworzący się przez zmydlenie acetalów aldehyd, a w drugim przypadku też rolę odgrywa i alkohol etylowy, wskutek czego wydajność się zwiększa.

Aldehyd jest również produktem przejściowym w przebiegu otrzymywania piorunianu rtęci z alkoholu. Autorowie powyżsi zastosowali przeto aldehyd octowy, paraaldehyd i metaaldehyd i otrzymali, działając na nie roztworem rtęci w stężonym kwasie azotowym, z objawami burzliwej reakcji, nadzwyczaj czystą białą rtęć piorunującą z dobrą wydajnością. Z alkoholu otrzymuje się w tychże warunkach szary lub żółto-brunatny produkt, zawierający kuleczki rtęci ¹⁾, ponieważ reakcja przebiega z mniejszą energią, niż w razie użycia aldehydu.

Liczne doświadczenia, wykonane z paraaldehydem, jako najbardziej dostępnym, a zmierzające do odszukania najdogodniejszego stosunku działających ciał, wykazały jednak, że w danym razie, zarówno jak w razie użycia alkoholu, niezbędny jest wielki nadmiar związku, podlegającego utlenieniu. Oto najlepszy przepis: 2 g rtęci, 17 g kwasu azotowego 1,4 i 12 g aldehydu (teoria 0,9 g) wydają prawie teoretyczną ilość = 2,4 g piorunianu rtęci.

Aby się przekonać, czy podobnie jak alkohol metylowy i inne związki o jednym atomie węgla w cząsteczce, nie dadzą przez utlenienie azotanem rtęci i kwasem azotowym (w obecności wody lub bez niej) rtęci piorunującej, autorowie wykonali próby ze spolimeryzowanym aldehydem mrówkowym, z samym aldehydem mrówkowym i kwasem mrówkowym (będącym pewnego rodzaju aldehydem). Rezultaty były we wszystkich przypadkach ujemne. Podobne wyniki dały związki o trzech i czterech atomach węgla w cząsteczce: alkohole propylowy, izopropylowy, alilowy, aldehydy propylowy, izobutyłowy i propyloalilowy, wreszcie aceton i keton metyloetyłowy. Jeżeli się tworzył osad, to był nim jedynie szczawian rtęci, podobnie jak z lignonu, gdy reakcja przebiega bez obecności wody.

Stwierdziwszy zatem, że tylko związki o dwu atomach węgla w cząsteczce mogą wytwarzać pioruniany, należało się przekonać, czy niezbędna jest obecność grupy metylowej. Doświadczenia nad glikolem $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, glioksalem $\text{COH} \cdot \text{COH}$ i gliksymem, który, podobnie jak inne oksymy, nie może służyć za materiał do otrzymania piorunianu, dały rezultat ujemny; ponieważ jednak i acetonitryl $\text{CH}_3 \cdot \text{CN}$ nie daje piorunianu, przeto należy przypuścić, że warunkiem niezbędnym jest obecność grupy metylowej, związanej z jedną z grup następujących:



co zdaje się przeczyć przyjętemu obecnie wzorowi kwasu piorunowego $\text{C} : \text{N} \cdot \text{OH}'$ o jednym atomie węgla w cząsteczce (p. następny referat).

Badanie produktów ubocznych w razie użycia paraaldehydu, jako materiału surowego do otrzymania piorunianu rtęci, wykazało, że w danym przypadku nie tworzą się ani kwas szczawiowy, ani kwas glikolowy, które powstają z alkoholu.

(Lotaryusz Wöhler i K. Theodorovits. Ber. d. d. chem. Ges, 1905, 1345—51).

Dr. A. J. Goldsobel.

¹⁾ Zapobiega się temu przez dodanie do roztworu rtęci w kwasie azotowym stężonego kwasu solnego i miedzi, działających chlorująco (1:1000).



O wielkości cząsteczki kwasu piorunowego.

Dla kwasu piorunowego, będącego od wielu dziesiątków lat przedmiotem licznych badań, uznano wreszcie, wskutek badań Steinera, Carstanjena i Ehrenberga, Diversa i Kawakita, Schölla i Nefa wzór $(\text{CNOH})_x$ jako bezsprzeczny. Najnowsze badania Nefa i Schölla przemawiają za wzorem jednowęglowym CNOH , natomiast opisane w poprzednim referacie próby syntetyczne Wöhlera i Theodorovitsa zdają się bardziej potwierdzać dawny dwuwęglowy wzór Steinera $\text{C}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{H}_2$.

Przeciw dwuwęglowemu wzorowi przemawiają następujące dane:

1) Kwas piorunowy nie daje soli kwaśnych. Podobnie zachowują się jednak kwasy: dwuzasadowy dwutionowy $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$ i zapewne dwuzasadowy podsiarkawy $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$.

2) Pioruniany pod wpływem kwasu solnego dają kwas mrówkowy, a nie szczawowy; rozkład nienasycony dwuwęglowego związku wybuchowego na jednowęglowe nie byłby faktem nienormalnym — wreszcie pewne pochodne kwasu piorunowego, jak np. nadtlenek dwubromoglioksymu, przez utlenienie dają kwas szczawowy.

3) Tworzenie się z rtęci piorunującej oksymów chlorku formylu (działaniem HCl i O) i siarczanu formylu: $\text{H} > \text{C} : \text{N} \cdot \text{OH}$ i $\text{SO}_4\text{H} > \text{C} : \text{N} \cdot \text{OH}$, jak również kwasu hydroksamowego tiomrówkowego $\text{HS} > \text{C} : \text{N} \cdot \text{OH}$.

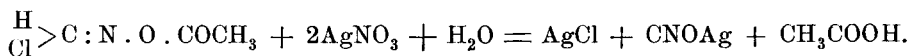
Wzory powyższe (Nef) są jednak hypotetyczne, ponieważ związki wymienione rozkładają się już w temperaturze 0°C . Pierwszy z nich daje wprawdzie z aniliną fenylizuretynę $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot \text{CH} \cdot \text{NH} \cdot \text{OH}$, mogła ona jednak powstać przez rozkład cząsteczki dwuwęglowej.

4) Podobne wątpliwości nasuwają się co do tłumaczenia tworzenia się pochodnych kwasu izocyjanurowego z rtęci piorunującej i chlorków kwasowych (Scholl) i al-doksymów z piorunianu rtęci i fenolów lub węglowodorów. Przez obecność dużej ilości chlorku glinu mógł z łatwością nastąpić rozkład cząsteczki kwasu piorunowego.

5) Jedynie jako niezbite dowody jednowęglowego wzoru kwasu piorunowego, uważać należy syntezy piorunianów ze związków jednowęglowych, o ile w zupełności wykluczone jest łączenie się tychże w dwuwęglowe. Trzy tego rodzaju syntezy są nam znane: Nefa, L. W. Jonesa i Biddlea. Nef otrzymał piorunian rtęci z pochodnej sodowej nitrometanu i sublimatu w roztworze wodnym ochłodzonym do 0° . Wydajność odpowiadała jednak ledwo 10% teorii ¹⁾. Główną masę produktu stanowiła niezbadana sól zasadowa rtęci, z której Jones jakoby działaniem KCl wydzielił ilościowo piorunian rtęci. Ostatniego faktu autor potwierdzić nie mógł.

Biddle otrzymał piorunian srebra z acetoosymu chlorku formylu

$\text{H} > \text{C} : \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{COCH}_3$ działaniem azotanu srebra i wody



Powtórzenie i tej syntezy nie potwierdziło jej prawdziwości. Nawet podanych przez Biddla 0,3—0,4 g piorunian z 3,1 g kwasu formohydroksamowego nie udało się autorowi otrzymać. Przypuszcza on, że możliwość wykonania syntezy Biddla jest zależna od pewnych niewyszczególnionych warunków.

Żadnej wątpliwości nie podlega zatem tylko synteza Nefa z nitrometanu i daje

¹⁾ Przypuszczając, że owa mała ilość piorunianu zawdzięczała swe powstanie obecności alkoholu etylowego, autorowie przygotowali sodową pochodną nitrometanu tak, aby alkoholu metylowego napewno nie było, a więc z metylatu sodu. Rezultat był jednak ten sam co u Nefa.



dowód jednowęglowego wzoru kwasu piorunowego, o ile nie przypuścimy wobec jej wydajności pobocznie przebiegającej syntezy węglowej, a posiadającej już analogię w szeregu kwasu piorunowego.

Ponieważ zarówno wzór jednowęglowy, jak dwuwęglowy zgadzają się z własnościami kwasu piorunowego, należy szukać rozwiązania kwestyi wielkości cząsteczki tegoż w oznaczeniu bezpośrednim dla jakiegobądź pochodnej łatwo powstającej z piorunianu rtęci i równie łatwo dającej ten ostatni. Jedynym związkiem takim, nie licząc soli — jest wymieniony już oksym chlorku formylu, rozkłada się on jednak zbyt łatwo. Z soli kwasu piorunowego sole rtęci i sodu, mimo że są w gorącym alkoholu rozpuszczalne nie mogą być badane metodą oznaczenia wielkości cząsteczki zapomocą punktu wrzenia, pierwsza jako zawierająca metal dwuwartościowy, druga jako rozkładająca się zbyt łatwo. Metodą zaś kryoskopową ani soli srebra ani rtęci, jako mało rozpuszczalnych badać nie można. Pozostaje zatem tylko piorunian sodu.

Piorunian sodu został po raz pierwszy otrzymany przez Carstanjena i Ehrenberga w r. 1882, a ulepszonej sposobem przez Ehrenberga w r. 1886 przez działanie piorunianu rtęci na amalgamat sodu ¹⁾. Wöhler opisuje niebezpieczeństwa tej reakcyi i niezadawalającą czystość produktu; sam zaś wprowadził drobne ulepszenie: działał na piorunian rtęci amalgamatem sodu pod alkoholem absolutnym, nie zaś pod wodą, jak to czynił Ehrenberg, i otrzymywał piorunian sodu bez wody krystalicznej z teoretyczną wydajnością i w dowolnych ilościach. Sól bezwodna jest znacznie trwalsza od otrzymanej przez Ehrenberga ²⁾. Znosi bez rozkładu dłuższe ogrzewanie do 100° i nie zmienia się pod wpływem bezwodnika węglowego w temperaturze zwykłej. Krystalizuje się w delikatnych igielkach o c. wł. 1, 92, wybuchających w razie zetknięcia z płomieniem znacznie gwałtowniej od piorunianu rtęci. Wybucha także pod działaniem stężonego kw. siarkowego; rozcieńczony wywołuje rozkład ilościowy. Tym też sposobem autor zanalizował piorunian sodu i przekonał się o jego zupełnej czystości.

Ponieważ roztwór wodny piorunianu sodu jest po części zdysocjowany ³⁾, przeto rezultaty metody kryoskopowej doń zastosowanej należy przeliczać przez wprowadzenie współczynnika van t'Hoffa innego dla CNO_2Na , innego zaś dla $\text{C}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{Na}_2$.

Na tej drodze Wöhler przekonał się niezbicie o jednozasadowości kwasu piorunowego i sprawdził ją z dodatnim wynikiem zapomocą empirycznej reguły Ostwalda i Waldena, dotyczącej różnicy przewodnictw równoważników $\frac{1}{35}$ n. i $\frac{1}{1024}$ n. roztworów badanego związku wprowadzie nie w 25°, jak tego powyższa reguła wymaga, lecz w 0° (w 25° bowiem roztwór piorunianu sodu żółknie widocznie).

Pozostaje więc wytłumaczyć dziwny, wobec dowiedzionej jednozasadowości kwasu piorunowego, fakt tworzenia się jego soli (w szczególności rtęciowej) wyłącznie ze związków, zawierających nie mniej i nie więcej jak dwa atomy węgla (patrz referat poprzedni).

Łańcuch węglowy tych związków nie może podlegać rozerwaniu, ponieważ piorunian tworzył się z roztworów wodnych, w których o podobnie energicznej reakcyi mowy być nie mogło. Niezbędna zaś obecność małej ilości kwasu azotawego nasuwa myśl, że związkami przejściowymi w przebiegu tworzenia się piorunianów są nieznane jeszcze nietrwałe związki nitrozyłowe alkoholu etylowego i aldehydu, które, redukując kwas azotowy na azotawy, rozkładają się same na związki o jednym atomie węgla w cząsteczce.

(Lotaryusz Wöhler. Ber. d. d. chem. Ges., 1905, 1351—1359).

Dr. A. J. Goldsold.

¹⁾ Przypisywany mu wzór: $\text{C}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{Na}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. ²⁾ Podobnie jak inne sole bezwodne, np. podsiarczyn sodu, otrzymany przez Bazlena. ³⁾ Posiada odczyn alkaliczny. $\frac{1}{10}$ n. roztwór zabarwia jednak 4 razy słabiej fenoloftaleinę od takiegoż roztworu cyanku potasu, $\frac{1}{2}$ normalny zaś ledwo niebieszczy lakmus. Kwas piorunowy jest mocniejszym kwasem od cyanowodorowego.



Rozwój przemysłu chemicznego nad Górnym Renem.

Według odczytów Henryka Caro skreślił **dr. J. Berlinerblau.**

(C. d.).

Pierwsza w tej okolicy fabryka barwników anilinowych założona została więc przez Engelhorna ze współudziałem kupca mannheimskiego Dyckerhoffa, chemika d-ra Karola Clemma, a także i przedsiębiorcy gazowego Sonntaga pod firmą „Fabryka chemiczna Dyckerhoff, Clemm i S-ka w Mannheimie”. W kilka lat potem Dyckerhoff wystąpił ze spółki tej, a na jego miejsce wszedł dr. August Clemm, młodszy brat Karola.

Fabryka ta zainstalowała się z początku w starej hucie cynkowej w Jungbusch pod Mannheimem ¹⁾, gdzie wykonano pierwsze próby fabrycznego otrzymania alizaryny sztucznej z antrachinonu, drogą sulfonowania i topienia pod ciśnieniem.

Naprzeciw niej znajdowała się gazownia miejska, a dwa te zakłady, posiadając wspólnego łącznika w osobie Engelhorna, znajdowały się w ciągłej ze sobą łączności. To też kiedy w 1869 r. chemicy fabryki anilinowej wynaleźli sposób wydostania benzolu z gazu świetlnego zapomocą przemywania ciężkimi olejami pogazowymi, sposób ten najpierw w owej gazowni na większą skalę został wypróbowany i zastosowany ²⁾.

Młoda fabryka barwników anilinowych powiększa się wprawdzie z dnia na dzień i cieszy się pewnem powodzeniem, ale tak wzrastając przechodzi ciężkie czasy trudu i troski, jak wreszcie wszystkie prawie fabryki anilinowe niemieckie. Toć to był z początku tylko przemysł naśladowniczy, niedający ani zadowolenia moralnego, ani też wielkich korzyści. Nie mógł się on jeszcze pochwalić własnymi odkryciami, które później okazały się tak płodnymi. Nie było jeszcze ani patentów niemieckich, ani powszechnego rynku dla zbytu tych produktów. Bez ceremonii naśladowano wynalazki i metody opisywane w patentach angielskich i francuskich i tem samem wytwarzano sobie ogromną konkurencyję u konsumentów własnego kraju. Ale z drugiej strony nauczono się w owych ciężkich dla młodego przemysłu czasach zadawałać się skromnym zyskiem, prowadzić roboty fabryczne nadzwyczaj oszczędnie i racjonalnie, kierować się w sprzedaży solidnymi zasadami kupieckimi i wreszcie odkładać oszczędności.

¹⁾ W hucie tej przerabiano do r. 1853 rudy cynkowe z Wieslochu w pobliżu Heidelberga, jednakże tak niekorzystnie, że po kilku latach zaniechano dalszego przetworu. Sławne zaś belgijskie przedsiębiorstwo hutnicze „Vieille Montagne” do dziś dnia w Wieslochu eksploatuje rudy, jakkolwiek na mniejszą skalę. Z kopalni tych już w VIII i IX stuleciu, a prawdopodobnie i za rzymskich jeszcze czasów wydostawano galenę srebrną. Od XV do XVIII wieku galmiany służyły do robienia mosiądzu i brązu. Dopiero zaś w XIX wieku zaczęto tu wydostawać z blendy i galmanów cynk metaliczny sposobem hutniczym.

²⁾ Pierwotnie jedynym praktycznie ważnym źródłem benzolu była smoła gazowa, kiedy jednak w r. 1868 cena benzolu skutkiem syndykatu bardzo podskoczyła w górę, Caro, bracia Clemm i Engelhorn opatentowali sobie nowy sposób otrzymywania benzolu, polegający na przepuszczaniu gazu świetlnego przez płótkę, zawierającą t. zw. ciężkie oleje benzolowe. Po pewnym czasie oddestylowywano lżejsze węglowodory, a cięższe powracały napowrót do płótki. Metoda ta jednak nie bardzo się rozpowszechniła, zarzucano jej bowiem, że siła świetlna tak przemytego gazu, skutkiem zmniejszenia zawartości benzolu, znacznie się osłabia. Spostrzeżenie to, że gaz świetlny zawiera sporo benzolu zrobił pierwszy John Leigh w Manchesterze. Leigh próbował nawet wprost otrzymywać nitrobenzol z gazu, przepuszczając go przez kw. azotowy. Z 10 000 stóp sześciennych (=1 t węgla Cannel) otrzymał on w ten sposób 1 galon benzolu pod postacią nitrobenzolu. Droga ta jednak okazała się niepraktyczną, albowiem z jednej strony nitrobenzol był zanadto zanieczyszczony, a z drugiej siła świetlna gazu bardzo ucierpiała. Dziś jednakże metoda, pierwotnie przez Caro stosowana dla gazu świetlnego, ważne ma zastosowanie dla otrzymywania benzolu w koksowniach.



W ten sposób przygotowane zostały mocne podwaliny dla przyszłego budynku, gdy tymczasem wynalazcy w Anglii i Francji, pod protekcją rozległego monopolu, pozbawieni byli wszelkich trosk, a zbierając obfite plony, nie zastanawiali się wiele nad przyszłością. Przyszła jednak chwila, kiedy znikł ten monopol i kiedy Anglia otworzyła swe wrota dla produktów niemieckich, a nastąpiło to równocześnie z wprowadzeniem patentów na wynalazki chemiczne w Niemczech, skutkiem czego wobec poparcia ze strony rządu zaczął się w tym kraju także rozwijać zmysł wynalazczy.

W 1864 r. po trzechletnim istnieniu fabr. anilinowej, sprzyjających tych warunków jeszcze nie było, to też przemysłowano wtedy wciąż tylko nad zmniejszaniem kosztów produkcji aniliny i fuksyny, aby móc wytrwać w walce konkurencyjnej. Przyszło to jednak bynajmniej nie tak łatwo, a to głównie z tego powodu, że ceny na artykuły pomocnicze, a szczególnie na kw. siarkowy, azotowy i arsenowy były bardzo wygórowane. Najważniejszym dostawcą tych produktów był Związek chem. fabr. w Mannheimie. W tym to więc okresie młody przemysł anilinowy znajdował się w zupełnej zależności od niego.

Zrozumiał też Engelhorn zawczasu, że dla dalszego rozwoju fabryki barwników koniecznem było połączenie się z wielkim przemysłem chemicznym. Pertraktacje prowadzone w tym celu ze związkiem mannheimskim były już prawie na ukończeniu, ale w ostatniej chwili rozbiły się skutkiem wygórowanych warunków związku, który zaznaczyć chciał w nowem zjednoczeniu górujące swe stanowisko.

Engelhorn przejęty wszelako doniosłością raz powziętego zamiaru wyswobodzenia się z pod tej krępującej zależności, nie opuszcza rąk, lecz znalazłszy pomoc ze strony swego przyjaciela i doradcy, bankiera Ladenburga, zakłada nowe towarzystwo akcyjne i zaraz też stara się wyszukać nowy teren na znacznie w zarysach powiększyć się mające przedsiębiorstwo. Nasamprzód proponuje radzie municypalnej Mannheimu kupno 40 morgów ziemi komunalnej na lewym brzegu Neckaru. Przyjęta przez radę oferta w cenie 900 florenów za morgę zostaje jednak skutkiem zakulisowych intryg odrzucona przez zebranie obywateli. Tego samego dnia Engelhorn udaje się na drugą stronę Renu i tam znajduje w Hemshof pod Ludwigshafenem bardzo odpowiednią na założenie nowej fabryki miejscowość.

W maju 1865 r. rząd Palatynatu nadaje koncesyę na ukonstytuowane w trakcie tego towarzystwo pod firmą „Badische Anilin und Soda Fabrik“, które też zaraz na wspomnianym terenie zakłada kamień węgielny. Jakkolwiek więc nazwę swą towarzystwo zapożyczyło z kraju, w którym wzięło początek i jakkolwiek siedlisko prawne znajduje się do dziś dnia w Mannheimie, jednakże nietylko fabryka ale i wszystkie biura techniczne i handlowe, jakoteż wszystkie zabudowania mieszkalne i t. d. znajdują się na terytorjum bawarskiem w Ludwigshafen nad Renem.

Nieoczekiwana ta zmiana w losach przemysłu barwników anilinowych, który się był w Mannheimie narodził i począł się tu rozwijać, wyszła na korzyść tego przedsiębiorstwa i jego nowej ojczyzny—Ludwigshafenu. Na terenie pierwotnie upatrzonym w Mannheimie, w oddaleniu od Renu, a zbyt blisko samego miasta, rozwijającego się w tę stronę, zakłady B. A. S. F., nie znalazłyby warunków pożądaných dla ogromnego rozwoju, do jakiego doszły następnie. Aby zrozumieć jak trafny był wybór miejsca w Ludwigshafenie, trzeba sobie tylko uprzytomnić kilka danych, które towarzystwo wylicza w broszurze poświęconej uczestnikom Zjazdu i chemii stosowanej w r. z.

Teren fabryczny obejmuje 220 hektarów ziemi, których szósta część jest zabudowana 456 budynkami fabrycznemi. Towarzystwo posiada 656 mieszkań dla robotników i 108 dla urzędników. Stacya wodna fabryki czerpie rocznie 41 milionów metrów sześciennych wody z Renu i tyleż prawie fabrycznych wód ściekowych spływa napowrót do rzeki. Węgla, dostawionego głównie wodą, pochłoniął ten olbrzym w 1903 r. 355000 t (około 100 wag. dziennie), innych zaś rozmaitych produktów około 174 000 t.



Ze zbiorów Biblioteki Głównej Politechniki Łódzkiej

Pary dostarcza 140 kotłów o 23000 m² powierzchni ogrzewanej. W rozmaitych punktach fabryki rozstawionych jest 355 maszyn parowych w sumie o sile 21260 k. p., 12 dynamomaszyn parowych o 9015 k. p. służy do wytworzenia prądu dla procesów elektrolitycznych, dla zasilania 320 elektromotorów i dla oświetlenia 1104 lamp łukowych i 15800 żarówek.

Instalacja dla sztucznego lodu wytwarza 18 mil. kg lodu, a własny zakład gazowy 23,3 mil. sześciennych metrów gazu, zużywanego w części do oświetlenia, w części do ogrzewania.

Sieć kolejowa normalna na terenie fabrycznym wynosi w sumie 52 kilometrów, poprzecinanych 273 tarczami obrotowymi. Towarzystwo posiada 508 wagonów na własność. W fabryce znajduje stałe zajęcie 195 wykształconych chemików, 101 inżynierów, 587 urzędników handlowych i 7530 robotników.

W 1903 r. towarzystwo wypłaciło około 9 mil. marek pensyj robotnikom i około 4,5 mil. marek różnym rzemieślnikom i dostawcom w Ludwigshafenie ¹⁾).

Pomyśleć, że fabryka takich olbrzymich rozmiarów, której wartość obecna w gruntach, budynkach i urządzeniach wynosi więcej niż 80 mil. marek, zaczęła swoją działalność w Ludwigshafenie w 1865 r. z niespełna 30 robotnikami!

Temu niezwykłemu rozwojowi fabryki zawdzięcza także wzrost miasto Ludwigshafen. Liczba mieszkańców tego najmłodszego z miast nadreńskich podnosi się od daty założenia fabryki do r. 1903 z 1800 do 70000.

Bo też za przykładem tego towarzystwa zaczęły powstawać coraz to nowe fabryki w bliższym lub dalszym jego sąsiedztwie.

W roku założenia B. A. S. F. znajdowały się w Ludwigshafenie trzy fabryki chemiczne. Najstarsza była fabryka braci Giulini.

Poprzednio wzmiankowano już, że Paweł Giulini odprzedał był swoją pierwszą fabrykę w Mannheimie dr-owi Clemm-Lennigowi. Związany kontraktem, nie mogąc otworzyć nowej fabryki sody, zakłada z bratem swoim w r. 1851 fabrykę alunu i siarki oczyszczonej, a w 1866 r. zaprowadza fabrykację wodorotlenku glinu z kryolitu, a następnie z bauxytu. Później jeszcze przyłącza się do tego produkcyja glinianu sodu, siarczanu glinu, kwasów mineralnych i nawozów sztucznych ²⁾).

Drugą z kolei jest fabryka kwasu winnego Jana Adama Benkissera, założona w r. 1858 przez d-ra Ludwika Reimana, jako filia tegoż domu, istniejącego w Pforzheimie od r. 1820. Skutkiem korzystniejszego położenia, filia w Ludwigshafenie staje się z czasem głównym siedliskiem firmy. Tu powstaje zarazem produkcyja kwasów mineralnych i soli potasowych.

W bezpośrednim sąsiedztwie z B. A. S. F. znajduje się także już poprzednio (w 1862 r.) założona fabryka nawozów sztucznych Michels i S-ka. Odpadkowy kwas siarkowy z fabrykacyi aniliny znalazł tu odpowiednie zastosowanie do przerobu superfosfatów. Dla tegoż kwasu odpadkowego powstała tu i druga jeszcze taka sama fabryka F. B. Silbermanna (1890 r.).

Nie tylko jednakże kwas siarkowy, lecz także i duża produkcyja kwasu solnego z procesu Leblanca staje się również pobudką do zakładania tu nowych fabryk.

Dr. Saame z Getyngi urządza tu (r. 1871) w sąsiedztwie B. A. S. F. fabrykę wodorotlenku chloralu, już naówczas bardzo poszukiwanego produktu. W dwa lata później, po jego śmierci, fabryka przechodzi w ręce dwu chemików, bratanka i ucznia mistrza Augusta Wilhelma, d-ra P. W. Hofmanna i Ottona Schoetensacka, byłego wspólnika Saamego.

¹⁾ O urządzeniach sanitarnych i t. p. będzie później mowa. ²⁾ W 1893 roku założona zostaje jeszcze druga fabryka „Giuliniwerk“ w Mundenheimie pod Ludwigshafenem. Jest to w Niemczech największa fabryka przetworów glinowych.



Nowa firma rozszerza znacznie zakres wytwórczości, a opierając się głównie na kwasie solnym, resp. na chlorze, zaczyna wyrabiać chloroform, fosgen, chlorek benzylu i t. p. produkty. Oprócz tego przyłącza później preparaty syntetyczne farmaceutyczne, niektóre półprodukty dla przemysłu barwników, kwas octowy (z surowych produktów destylacji drzewa w Hochspeyerze), a następnie, ze współudziałem Krysztofa Boehringera, fabrykację eteru do ekstrakcji chininy, którą się Boehringer sam głównie zajmuje. W 1893 r. B. A. S. F., potrzebując coraz więcej terenu, nabywa fabrykę Hofmanna i Schoetensacka (zamienioną w 1882 r. na towarzystwo akc.) na własność, a ta ostatnia przenosi się do Gernsheimu nad Renem, poczem w 1898 r. zmienia firmę na „Towarzystwo Chemiczne w Gernsheimie“.

Oprócz wspomnianych fabryk powstaje tu jeszcze w 1886 r. fabryka preparatów farmaceutycznych Knoll i S-ka. Założyciele jej, odbywszy praktykę w znanym domu drogerii Gehe i S-ka w Dreźnie, rozpoczęli fabrykację od sztucznej kodeiny. Dokoła tego jądra (B. A. S. F.) więc, jak widzimy, układa się cały szereg warstw chemicznych, tworząc poniekąd jeden ogromny system przemysłowy. A fabryki te powstają nie tylko z przyczyny zwykłego przyciągania środowiska handlowo-przemysłowego, lecz także, a może głównie dlatego, że ogromna i różnorodna wytwórczość przemysłu barwnikowego staje się bodźcem dla coraz to nowych wynalazków i coraz to nowych zastosowań produktów leżących odłogiem, jak to się np. wyraźnie odzwierciedla w rozwoju takiej firmy jak Hofmann i Schoetensack, której produkty wiążą ją ściśle z przemysłem barwników. (C. d. n.).

Metody wytwarzania aldehydów.

(Dok.).

Nowa ogólna metoda syntetyczna otrzymywania aldehydów ¹⁾.

Polega ona, jakśmy już wspomnieli powyżej, na działaniu związków magnezooorganicznych na całkowicie podstawione amidy kw. mrówkowego.

Bouveault używał amidu kwasu mrówkowego dwumetylowanego, dwuetylowanego, piperydylowego, metylo- i etyloanilidu kwasu mrówkowego. Otrzymują się one bardzo łatwo i z doskonałą wydajnością przez proste ogrzewanie odpowiedniego aminu z kwasem mrówkowym. Produkt oczyszcza się przez destylację przerywaną, z użyciem chłodnicy kulistej, przyczem zbiera się tylko część, przechodzącą w granicach 10-u stopni, obejmujących stopień wrzenia danego produktu. Tak otrzymany destylat traktuje się wapnem palonem w proszku dla odciągnięcia resztek wody i destyluje dwukrotnie w próżni ponad takimże wapnem. Najłatwiejszy do przygotowania jest dwuetyloamid kw. mrówkowego, mamy tu bowiem do czynienia z ciekłym dwuetylaminem, co znakomicie wpływa na zmniejszenie kosztów i zwiększenie wydajności amidu. Dwuetyloamid kwasu mrówkowego jest ciałem ciekłym o zapachu przyjemnym, niemającym nic wspólnego z zapachem aninu, ani kwasu mrówkowego. Wre w temperaturze 68° C. pod ciśnieniem 15 mm. Przechowuje się bez wszelkiej zmiany. Metylo- i etyloanilidy kw. mrówkowego znane są oddawna. Bouveault otrzymuje je przez metylowanie lub etylowanie anilidu mrówkowego rozpuszczonego w alkoholu absolutnym zapomocą jodku metylu albo etylu w obecności alkoholu sodu.

Alkylowanie odbywa się w autoklawie w 100° C. Produkt traktuje się wodą i rektyfikuje w próżni. Metyloanilid wre w 133°—134° C. pod ciśnieniem 20 mm,

¹⁾ Bull. de la Soc. Chim (3), t. 31, str. 1322.



etyloanilid pod takimże ciśnieniem w 140° C. Obadwa posiadają własności wybitnie alkaliczne.

Wybór któregośkolwiek z powyższych amidów do syntezy aldehydów jest zupełnie dowolny, najlepiej jednak posługiwać się dwuetyloamidem, jako najłatwiej dającym się oczyścić i najtańszym.

Ze związków magnezooorganicznych Bouveault używał pochodnych magnezowych chlorków izobutyłu, izoamylu, cykloheksanu, bromobenzolu, benzylu, oktylu, nonylu i β-fenylloetylu $C_6H_5-CH_2-CH_2Cl$.

Do zw. magnezooorganicznego, przygotowanego jak zwykle, dodaje się kroplami dwuetyloamidu mrówkowego, rozpuszczonego w suchym eterze. Wydziela się silne ciepło reakcyjne, tak, że lepiej, w celu zwiększenia wydajności, oziębiać odczynnik Grignarda mieszaniną oziębiającą. Bouveault zauważył również, że w reakcji z magnezochlorkami oktylu i nonylu wydajność aldehydu spada kosztem chlorku oktylu albo nonylu; radzi on wobec tego reakcję prowadzącą do magnezochlorków kończyć wśród ogrzewania, a dopiero potem produkt reakcji oziębiać i traktować alkyloamidami mrówkowemi.

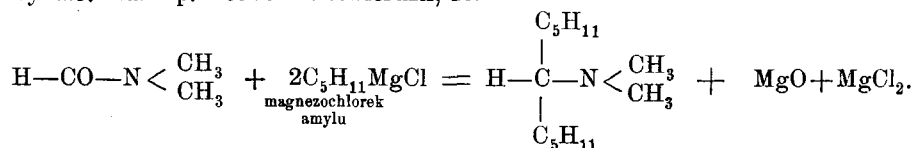
Ostateczny produkt reakcji traktujemy wodą i dodajemy potrosze rozcieńczonego kwasu siarczanego, bacząc, by temperatura zbytnio się nie podniosła. Całą mieszaninę wyklócamy teraz z eterem i albo oczyszczamy aldehyd (po odparowaniu eteru) przez destylację przerywaną, albo, co lepiej, przeprowadzamy aldehyd w związek z siarczynem kwaśnym potasowca.

Do wyciągu wodnego dodajemy ługu i destylujemy w strumieniu pary wodnej, przyczem otrzymujemy z powrotem prawie cały dwumetyloamin. Zapomocą reakcji powyższej Bouveault otrzymał aldehydy następujące: walerał—z magnezochlorku izobutyłu i formopiperydydu; aldehyd izomasłowoocowy z magnezochlorku amylu i dwumetyloamidu mrówkowego; aldehydy nonylowy i decylowy, zawarte w naturze w olejkach eterycznych róży i cytryny, z magnezochlorków oktylu albo nonylu; aldehyd trójmetyloocowy z magnezochlorku butylu trzeciorzędowego (z niewielką w tym przypadku wydajnością); z jeszcze mniejszą wydajnością aldehyd etylodwumetyloocowy z magnezochlorku amylu trzeciorzędowego. Dobrą wydajność natomiast otrzymał on w syntezie aldehydu heksahydrobenzoesowego z magnezochlorku cykloheksylu i dwuetyloformamidu. Równie skutecznem okazało się działanie dwupodstawionych amidów mrówkowych na magnezochlorki aromatyczne. Powstaje tu dosyć dobrze: aldehyd benzoosowy z magnezobromku fenylu i dwumetyloformanilidu; aldehyd fenylloocowy z magnezochlorku benzylu i dwumetylo- lub dwuetyloformamidu; wreszcie aldehyd hydrocynamonowy z magnezochlorku fenylloetylu, ten ostatni obok znacznej ilości niezmienionego chlorku fenylloetylu.

Poza tą reakcją do aldehydów wiodącą w syntezie Bouveaulta zachodzi pewien szereg reakcji ubocznych.

Występuje tu przedewszystkiem, zwykle w reakcji Grignarda, tworzenie się węglowodoru wyższego $R-R$ przez działanie Mg na $2RCl$.

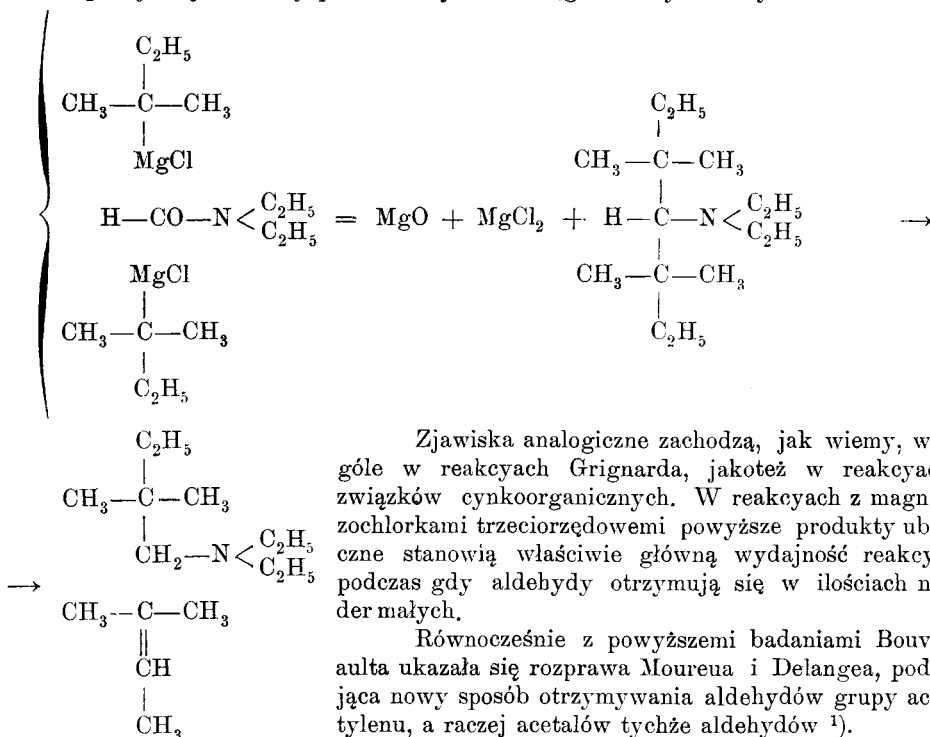
W dalszym ciągu powstają produkty uboczne pod działaniem już wytworzonego magnezochlorku na dwumetylo- i dwuetyloamid mrówkowy. Związki magnezowe chlorków alkoholów pierwszo- i drugorzędowych przez działanie na amid dają aminy wyższe. Tak np. Bouveault stwierdził, że:



Magnezochlorki, pochodzące od alkoholów trzeciorzędowych, reagując na amidy



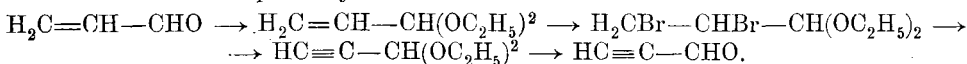
mrówkowe, wytwarzają prawdopodobnie produkty analogiczne, które jednak w rezultacie rozpadają się na aminy pierwszorzędowe i węglowodory nienasycone:



Zjawiska analogiczne zachodzą, jak wiemy, w ogóle w reakcjach Grignarda, jakoteż w reakcjach związków cynkoorganicznych. W reakcjach z magnezochlorkami trzeciorzędowymi powyższe produkty uboczne stanowią właściwie główną wydajność reakcji, podczas gdy aldehydy otrzymują się w ilościach nader małych.

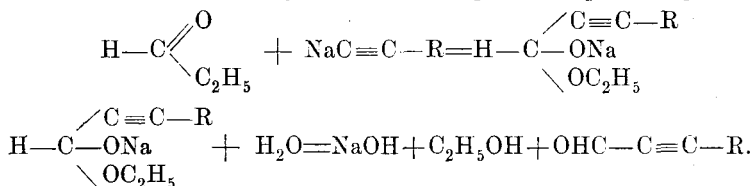
Równocześnie z powyższymi badaniami Bouveaulta ukazała się rozprawa Moureua i Delangea, podająca nowy sposób otrzymywania aldehydów grupy acetylenu, a raczej acetalów tychże aldehydów ¹⁾.

Pierwszą metodę tworzenia takich aldehydów podał Claisen ²⁾. Polega ona na wytwarzaniu aldehydu grupy acetylenowej z odpowiedniego aldehydu grupy etylenowej. W tym celu Claisen zamieniał aldehyd z grupy etylenowej na acetal, ten ostatni bromował i traktował powstały bromek alkoholem sodu:



Metoda ta, jakkolwiek prosta i czysta, wymaga posiadania aldehydów z grupy etylenowej, które, za wyjątkiem akroleiny, aldehydu cynamonowego i poniekąd krotonowego, są rzadkie i trudne do otrzymania.

Drugą z kolei metodą była metoda Moureua ³⁾, polegająca na kondensacji związków sodowych węglowodorów acetylenowych na ester etylowy kwasu mrówkowego w obecności eteru absolutnego i traktowaniu produktu powstałego wodą:



Reakcja ta jest ciekawa z punktu teoretycznego, daje jednak wydajności, nie przenoszące 20%. Charon i Dugoujon ⁴⁾ przygotowywali tą metodą większą ilość alde-

¹⁾ Bull. (3), t. 31, str. 1327.

²⁾ Ber., t. 31, str. 1021.

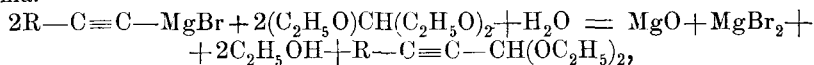
³⁾ Bull. Soc. Chim.

(3), t. 27, str. 374. ⁴⁾ Comp. rend., r. 1901.



hydu fenylopropiolowego, wprowadzili jednak ważne ulepszenie, dodawali mianowicie do produktu kondensacji naprzód kwasu octowego a dopiero potem wody; kwas octowy zobojętniał tu powstający wodzian sodu, usuwając przez to przyczynę rozszczepiania się powstałego aldehydu acetylenowego. I to jednak ulepszenie odnosi się raczej do acetylenów aromatycznych, podczas gdy w razie alifatycznych dodatek kw. octowego mało wpływa na powiększenie wydajności. Zapomocą metody powyższej otrzymano aldehydy: fenylopropiolowy, amylopropiolowy i heksylopropiolowy.

Josicz ¹⁾ zaproponował, żeby związek sodowy acetylenu i jego pochodnych, w powyższej metodzie Moureaux, zastąpić związkiem magnezochlorowcowym tegoż acetylenu albo jego pochodnych. Josicz otrzymywał magnezohaloidki acetylenowe przez działanie magnezohaloidku metylu lub etylu na dany węglowodór grupy acetylenowej. Dane faktyczne, jakie Josicz podaje w swej krótkiej notatce, były jednak tak skąpe, że Moureu i Delange podjąć musieli te badania samodzielnie i, doszedłszy do rezultatów mało obiecujących, zarzucili je zupełnie. Pamiętając jednak, że Gattermann i Maffferroli zdołali otrzymać aldehydy nasycone przez działanie estrem kwasu mrówkowego na magnezochlorki alkylów w temp. -50° i to z niezłą wydajnością, zaś Bodroux a równocześnie Czyczybabin doszli do tych samych aldehydów (właściwie acetalów tychże), działając na magnezochlorki alkylów eterami kwasu ortomrówkowego, Moureu i Delange postanowili spróbować do swych celów reakcji Bodrouxa i Czyczybabin. Rezultat okazał się bardzo zadowalającym. Reakcja zachodziła według równania:



czyli, że w rezultacie reakcja sprowadza się do wydzielenia alkoholu między związkiem acetylenowym a eterem kwasu ortomrówkowego:

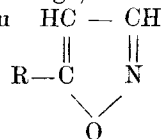


Bieg reakcji jest tu następujący.

Węglowodór z grupy acetylenowej (1 cz.) ogrzewa się w ciągu 24 godzin z magnezobromkiem etylu albo magnezojodkiem metylu w ilości 1 cz. w kolbie z chłodnicą pionową. Po upływie tego czasu, kiedy wydzielanie się gazów (etanu lub metanu) zupełnie ustało, dodaje się eteru kwasu ortomrówkowego w małym nadmiarze (1,2 cz.) i ogrzewa dalej przez 24 godziny. Wreszcie produkt reakcji po ostudzeniu traktuje się wodą z lodem i rozpuszcza opadającą magnezę teoretycznie obliczoną ilością kwasu octowego. Wydajność acetalu wynosi tu co najmniej 75%. W ten sposób Moureu i Delange wytworzyli acetale aldehydów: amylopropiolowego, heksylopropiolowego i fenylopropiolowego.

Przez hydrolizę powyższych acetalów zapomocą rozcieńczonych kwasów mineralnych otrzymują się aldehydy acetylenowe i to z wydajnością najmniej 70% w stosunku do acetalu hydrolizowanego. Jest to więc metoda bardzo dobra. Mimo tego Moureu i Delange uważają za praktyczniejsze w specjalnym razie aldehydu fenylopropiolowego użycie działania mrówczanu etylu na związek sodowy fenyloacetyleny.

Aldehydy grupy acetylenowej ważne są między innymi dla tego, że ich oksymy i semikarbazony zamykają łańcuch, tworząc pochodne izoksalolu



Badaniom tym poświęcona jest następna rozprawa, pomieszczona w Bull. de la Soc. Chim. (3), t. 31 na str. 1335 i następnych.

Dr. J. Czajkowski.

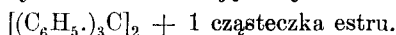
¹⁾ Journ. Soc. phys. Chim. R., 1904.



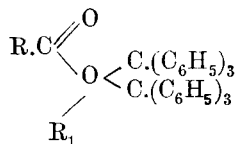
Przegląd literatury chemicznej.

O trójfenylometylu.

Znane już były połączenia trójfenylometylu z estrami kwasu octowego. Obecnie Gomberg i Cone dowiedli, że węglowodór ten łączy się wogóle ze wszystkimi prawie estrami, a także, co jest znacznie ciekawsze, z węglowodorami aromatycznymi i nienasyconymi szeregu alifatycznego. Oprócz tego wspomniani autorowie wytworzyli połączenie trójfenylometylu z pewną częścią składową ligroiny. Do świeżo otrzymanego trójfenylometylu dodawano na gorąco taką ilość jakiegokolwiek estru kwasów mrówkowego, octowego, propionowego, masłowego i waleryanowego, aby roztwór był zupełnie przezroczysty, a opadające po pewnym czasie kryształy przemawiano odpowiednim estrem i poddawano analizie przez ogrzewanie do temp. 80—120° w strumieniu przepuszczanego przez rurę dwutlenku węgla. W warunkach tych następował rozpad na trójfenylometyl i ester, a ze straty na wadze wziętej próby oliczano skład procentowy związku. Okazało się, że estry kwasu mrówkowego nie łączą się z trójfenylometylem zupełnie, wszystkie zaś inne dają związki według ogólnego typu:



Tworzenie się tych związków można, zdaniem autorów, objaśnić zdolnością tlenu do ujawniania w odpowiednich warunkach czterech jednostek powinowactwa. Chodzi tylko o to, który z dwu atomów tlenu, zawartego w estrze, bierze udział w wiązaniu dwu cząsteczek trójfenylometylu. Jakkolwiek niema na to żadnych dowodów, to jednak na podstawie analogii z innymi znanymi faktami wydaje się prawdopodobnem, że funkcję tę pełni tlen alkilooksy grupy; wówczas związki opisywane powinny posiadać wzór:



Jeżeli nie udało się otrzymać połączeń estrów kwasu mrówkowego z trójfenylometylem, to fakt ten można do pewnego stopnia wyjaśnić przez uwzględnienie, że kwas mrówkowy zajmuje w szeregu homologów, jako pierwszy wyraz, stanowisko nieco odrębne, lub przez przypuszczenie, dość nawet prawdopodobne, że temperatura rozpadu związków, powstających z estru mrówkowego i trójfenylometylu, jest niższa od temperatury pokojowej.

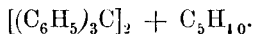
W podobny sposób G. i C. otrzymali połączenia trójfenylometylu z węglowodorami aromatycznymi: benzolem, toluolem, ksylolami i etylobenzolem. Związki te, jak to stwierdzono analitycznie, posiadały ogólny wzór $[(C_6H_5)_3C]_2 + 1$ cząst. węglowodoru; powstają one prawdopodobnie wskutek szczególnej budowy pierścienia benzolowego w związkach aromatycznych.

Niesłychanie zagadkowym wydaje się związek podwójny, który autorowie otrzymali w ściśle przestrzeganych i nader delikatnych warunkach podczas działania ligroiny na trójfenylometyl. Użyto do tych badań ligroiny od Kahlbauma i amerykańskiej. Wnosząc z danych analitycznych, należy przypuszczać, że otrzymane na tej drodze ciało posiada wzór $[(C_6H_5)_3C]_2 + C_6H_{10}$.

Bliższe badanie węglowodoru, oddestylowanego od powyższego związku, dało pewne wskazówki co do wielkości i składu jego cząsteczki: w ligroinie od Kahlbauma jest to według wszelkiego prawdopodobieństwa węglowodór C_6H_{10} , a w ligroinie amerykańskiej jakiś węglowodór szeregu $C_n H_{2n}$, gdzie $n > 5$ i < 9 . Węglowodory te odbarwiają nadmanganian potasu, lecz nie przyłączają ani bromu, ani jodu, możliwem więc jest, że są cykliczne.



Wreszcie z szeregu alifatycznych węglowodorów nienasyconych G. i C. użyli amyleny i otrzymali też pięknie krystaliczny produkt o zupełnie stałym składzie:



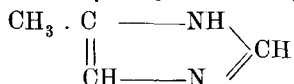
Wszystkie połączenia podwójne trójfenylometrylu z estrami i węglowodorami wykazują własności wolnego trójfenylometrylu; wobec tego należy przypuszczać, że obiedwie części składowe są związane nadzwyczaj luźno i wobec najmniejszej okazyi ulegają rozpadowi. W celu wytłumaczenia ich powstawania można, zdaniem autorów, uciec się do teorii Baeyera o czterowartościowości tlenu i do teorii wiązań podwójnych Thielégo. Nie chcąc jednak rzucać zbyt śmiałych hipotez, wstrzymują się oni z ostatecznym wypowiedzeniem się do czasu zebrania obfitszego materiału doświadczalnego.

Fr. Z.

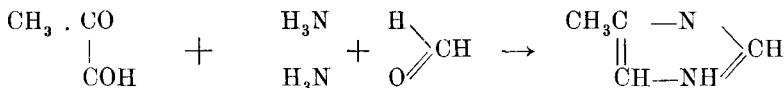
(M. Gomberg i L. Cone. Ber., 1905, № 6, str. 1333).

Tworzenie się metyloimidazolu z cukru gronowego.

Jak wykazali między innemi Hoppe-Seyler i Nencki, cukier gronowy pod wpływem rozcieńczonych alkaliów ulega przemianom, które prowadzą do oksykwasów głównie zaś do kwasu mlecznego. Zdaniem autorów, wydało się prawdopodobnem, że zastępując alkalia przez amoniak, będzie można otrzymać odpowiednie amidokwasy, np. alaninę i powiązać tym sposobem produkty rozpadu cukrów i białka. Doświadczenia jednak wykonane zostały nie z amoniakiem, który w zwykłej temperaturze prawie obojętnie zachowuje się wobec cukru gronowego, lecz z silnie zdysocjowanym amoniakalnym wodzianem tlenku cynkowego. Okazało się, że pod działaniem tego odczynnika już w zwykłej temperaturze powstaje z cukru gronowego ze znaczną wydajnością zasada beztlenowa, mianowicie α lub β metyloimidazol (metyloglioksalina):



Stwierdzony na drodze powyższej związek między dwu tak dalekimi od siebie klasami związków, jak cukry i imidazole, uprawnia zdaniem autorów, do przypuszczenia, że zapewne i fizyologiczna synteza rozpowszechnionych w przyrodzie pochodnych imidazolu zachodzi na drodze podobnej z węglowodanów lub przez nie. Powyższe też odkrycie rzuca światło na naturę produktów przejściowych w czasie powstawania kwasu mlecznego z cukru gronowego. Gdy bowiem Pinkus obstaje za acetołem, inni badacze, jak Nef, Wohl i Buchner utrzymują, że cukier gronowy rozpada się na aldehyd glicerynowy, a ten przez metyloglioksal tworzy kwas mleczny. Wobec powszechnej znanej syntezy glioksalin ze związków ortodwukarbonilowych, amoniaku i aldehydu mrówkowego:



pogląd Nefa, że metyloglioksal tworzy produkt przejściowy w fermentacji mlecznej, wydaje się w świetle powyższych doświadczeń bardzo prawdopodobnym. Co zaś dotyczy aldehydu mrówkowego, kondensującego się we wspomnianej reakcji, to mógłby on być pierwotnym produktem rozpadu podobnie, jak aldehyd glicerynowy, przyczem słynna synteza heksoz z aldehydu mrówkowego byłaby wówczas reakcją odwracalną. Możliwe też jednak, że aldehyd ten powstaje jako produkt wtórny z metyloglioksału, rozszczepiającego się na kwas octowy i aldehyd mrówkowy.

(A. Windaus i F. Knoop. Ber. 38, str. 1166).

Em.



Handel zewnętrzny państwa rosyjskiego w roku 1904.

(Dok.).

Ilość i wartość towarów, wywiezionych przez granicę europejską (łącznie z portami morza Czarnego) oraz z Finlandyi.

Nr taryfy celnej	T O W A R	Ilość (w tys. pud.)			Wartość (w tys. rb.)		
		1904	1903	1902	1904	1903	1902
118	Wody aromatyczne bez przymieszki alkoholu	1	1	1	17	18	13
119, 1	Wody aromatyczne spirytusowe i inne	10	11	11	615	662	600
119, 2	Perfumy (prócz wyż. wym.) i pomada	4,8	5,7	5,0	728	875	733
120, 1	Mydło toaletowe ciekłe i stałe . .	3	3	3	106	117	150
120, 2	" " wszelkie, prócz toaletowego	12	11	10	69	70	61
121, a	Lakiery spirytusowe	1	1	1	83	99	91
121, b	" terpentynowe	0	0	0	10	11	7
121, c	" olejne (roztwory żywic w oleju)	1	1	1	23	36	31
122	Lak i żywica lakowa	0	0	0	1	1	1
123	Zapalki	0	0	0	3	5	3
124, 1, a	Sumach (szmak) w każdej postaci .	62	103	132	49	62	79
124, 1, b	Kora garbująca, nie zmielona na proszek	241	181	267	141	97	147
124, 1, c	Inne materiały garbnikowe, nie zmielone	1407	1549	1446	970	1052	935
124, 1 u w. a	Drzewo kwebrachowe w klocach i polanach	1505	1068	1381	1116	641	829
124, 1 u w. b	Kora mimozy, nie zmielona	225	178	144	90	71	100
124, 2	Materiały garbnikowe zmielone prócz sumachu	4	9	7	5	13	10
124, 3	Wyciągi garbnikowe: kasztanowy, mimozowy i inne	565	539	480	1,078	1,092	911
125, 1, a, a	Kwercytron w każdej postaci . . .	25	30	23	44	38	26
125, 1, a, b	Drzewa farbiarskie w klocach i po- lanach	1,382	1,730	1,156	1,266	1,607	926
125, 1, a, b	Różne naturalne roślinne materiały farbiarskie, osobno nie wym., nie zmielone	70	38	69	70	62	101
125, 1, b, a	Drzewa farbiarskie, tarte i rozdra- bniane	14	22	28	21	45	39
125, 1, b, b	Wszelakie, oddzielnie niewymienio- ne substancje farbiarskie, zmie- lone na proszek, tarte i rozdra- bniane	7	6	7	9	13	18
25, 2, a	Wszelakie gliny farbiarskie natu- ralne; ziemia kasselska i inne; bolus i inne w stanie surowym . .	58	35	34	28	27	29
125, 2, b	Te same zmielone, pławione	314	303	253	387	418	358
125, 2, b, a	Kreda pławiona i zmielona	106	98	75	77	67	65
125, 2, c, b	Talk mielony	290	251	341	232	216	302
126, a	Orseil (kudbir), orlean (biksyna) i laka żółta (szytgelb)	3	2	2	17	10	9
126, b	Katechu (ziemia japońska)	85	106	113	307	446	468
127	Krap czyli marzanna, tłuczona . .	1	1	2	5	6	6
128	Indygo (prócz wyciągu i indygotyny)	44,9	42,2	49,7	2578	2529	2915
129	Koszenila (prócz karminu); ziarnka alkermesu	3	2	3	102	23	41





№ taryfy celnej	T O W A R	Ilość (w tys. pud.)			Wartość (w tys. rb.)		
		1904	1903	1902	1904	1904	1902
143, 2, c	Nikiel w sztabach, prętach i arkuszach	0,5	0,4	0,4	13	10	11
143, 2, d	Inne metale i stopy w sztabach, prętach i arkuszach	1,9	1,8	1,9	26	26	27
144, 1	Cyna w gęsiach, prętach i kawałkach	299	330	269	5725	6309	5046
145	Rtęć	1	1	0	21	22	16
146, 1, a	Ołów w gęsiach i kawałkach	2468	2899	2421	4397	5002	4193
146, 1, b	Glejta, glejta srebrna, popiół oło- wiany	159	165	122	398	409	302
146, 2	Ołów w rolkach, arkuszach i t. p.	101	125	121	202	215	211
146, 3	Ołów twardy, czyli metal drukarski (hartblei) nie w wyrobach	38	35	37	117	106	81
147, 1	Cynk w gęsiach i kawałkach; po- piół cynkowy	728	606	639	2399	1926	1824
147, 2	Cynk w arkuszach	27	17	14	101	75	83
148, 8	Platyna w postaci sztabek, drutów, arkuszy i wyrobów wszelkiego rodzaju w funtach	63	42	17	25	21	5
150, 2	Naczynia surowcowe emaliowane . .	2	4	3	10	16	15
154, 1, b	Naczynia kuchenne blaszane, ema- liowane i inne	72	77	77	726	722	719
162, a	Czcionki	3	5	6	61	89	98
165, a	Złoto i srebro malarskie, w ksią- żeczkach	1	1	1	59	61	63
166	Proszek brązowniczy	8	10	10	146	185	213
169, a, b	Elektryczne lampki żarowe	4,0	5,3	4,0	260	320	271
169, g	Aparaty fotograficzne	2,5	3,2	3,0	191	270	205
176, 1, a, b	Szmaty wszelkie prócz wełnianych bez ciała	194	232	341	194	232	330
176, 1, a, b	Szmaty wszelkie prócz wełnianych obłożone cłem	48	73	66	48	344	130
176, 1, b	Szmaty wełniane, obrzynki wełnia- ne i inne	80	182	124	199	451	381
176, 2, a	Masa papierowa wszelka (prócz ce- lulozy) i inne	894	1088	1298	901	1051	1298
176, 2, b	Celuloza w każdej postaci	466	495	605	924	1001	1164
177, 1	Masa drzewna papierowa sprasowa- na w arkusze i inne	457	450	485	927	904	867
177, 2, a	Karton, prócz wymien. w p. 1 i 4 tegoż paragrafu	22	39	20	46	79	47
177, 2, b	Tektura na dachy, smołowcowa- na lub nie	11	13	15	24	35	21
177, 3, b	Papier nieklejony wszelki, prócz oddz. wym., biały i kolorowy . .	4	8	4	47	72	49
177, 4, a	Papier klejony wszelki, prócz oddz. wym.; kajety	2689	2541	2223	7887	7737	7119
177, 4, b	Karton brystolski i wszelki inny, satynowany i polerow	9	10	9	92	114	102
177, 4, c	Papier przezroczysty i papier do kopiowania	1	1	1	30	20	28
177, 6, a, a	Papier gazetowy, drukarski i inny; kolorowy i inny	20	32	33	522	919	915
177, 6, a, b	Papier fotograficzny, klisze	4	4	3	244	229	143
177, 6, b	Bibułka do papierosów i do zawi- jania	36	33	30	540	438	381
177, 7, b	Pergamin roślinny	10	7	11	120	93	143
179, 1, a	Bawełna surowa ze St. Zjedn. . . .	4949	6154	4715	46719	47259	26398
179, 1, b	„ „ brazylijska	8	7	52	50	39	303



№ taryfy celnej	T O W A R	Ilość (w tys. pud.)			Wartość (w tys. rb.)		
		1904	1903	1902	1904	1903	1902
179, 1, c	Bawełna snrowa wsch. indyjska. . .	261	383	117	1447	2108	616
179, 1, d	" " egipska	1277	1028	1755	15326	9973	15025
179, 1, e	" " pozostała	4391	5265	3248	37198	39005	19486
179, 1,	Prócz tego przez komory azyatyc kie - bawełny surowej	1120	1218	979	8903	8721	6307
179, 2,	Juta surowa	2187	1898	1799	4811	4082	3679
179, 3, a	Len, kądziel i pakuly lniane	48	70	34	80	174	70
179, 3, b	Konopie, kądziel i pakuly konopne	35	47	55	59	63	97
181, 1,	Wełna i szersść nieczesana, nieprze- dzona i t. d., niebarwiona; od- padki wełniane niebarwione. . . .	837	1254	1205	14621	18813	18080
181, 2	Te same barwione; wełna sztuczna i t. d.	48	70	76	562	823	945
182, 1	Wata, odpadki bawełniane gęplo- wane, niebarwione	6	6	11	63	60	109
182, 2, a	Wata kard. i inna; odpadki baweł- niane niebarwione	16	17	13	228	290	223
182, 2, b	Wata hygroskopijna i antyseptyczna Przędza bawełniana:	42	30	28	570	450	399
183, 1, a	niższych №№, niżej № 38, surowa .	6	15	11	68	154	108
183, 1, b	" " " " bielona i " barwiona (prócz czerwienia tur.)	3	6	6	85	153	140
183, 1, c	niższych №№, niżej № 38, barwio- na czerwienią turecką	3	3	3	69	83	79
183, 2, a	od № 38 do № 50 (wyłącznie), surowa	3	2	4	43	30	55
183, 2, b	" " " " biel i barw.	1	1	2	30	36	50
183, 3, a	Wyższych №№, od № 50, surowa	9	7	4	587	302	189
183, 3, b	" " " " biel i barw.	0	0	0	11	12	10
183, 4, a	Nici " do szycia, " szpulkach	14	19	23	496	818	859
183, 4, b	Przędza wszelaka, skręcona w 2 koń- ce i wyżej, za wyjątkiem nici .	88	95	101	3012	3554	3544
184	Przędza jutowa, lniana i inna nie- skręcana	5	5	5	82	79	100
186, 1, a	Wełna czesana, niebarwiona	93	195	200	2298	4692	4691
186, 1, b	" " " " barwiona	1	1	2	12	29	24
186, 2, a	Wełna przędzona i in. niebarw. . . .	54	93	100	1684	3247	3403
186, 2, b	" " " " barwiona	5	13	14	210	530	552
186, 3, a	Wełna skręcona, niebarwiona. . . .	82	140	146	3218	5282	5088
186, 3, b	" " " " barwiona	15	34	47	697	1502	1934
187, 1	Tkaniny bawełn. surowe i bielone: Gazy i musliny grube, mające do 8 arsz. kwadr. w 1 funt	0	0	1	11	14	19
187, 2	Tkaniny, prócz wymien. w p. 1, ma- jące do 12 arsz. kw. w 1 funt. . . .	24	27	28	1268	1456	1362
187, 3	Tkaniny, prócz wymien. w p. 1, ma- jące 12 do 16 arsz. kw. w 1 f. . . .	2	3	2	179	201	153
187, 4	Tkaniny, prócz wymien. w p. 1, ma- jące więcej niż 16 arsz. kw. w 1 f.	1,1	0,9	0,5	138	128	83
	Tkaniny bawełn. farbowane, bar- wnie przędzone i drukowane:						
188, 1	Gazy i inne, mające do 8 arsz. kw. w 1 funt.	0	0	0	19	27	15
188, 2	Tkaniny, prócz wym. w p. 1, do 12 arsz. kw.; gazy i inne od 8 do 12 arsz. kw.	24	28	27	1506	1761	1498
188, 3	Tkaniny, prócz wym. w p. 1, do 12 arsz. kw.; gazy i inne mające 12-16 arsz. kw.	2	2	1	223	218	119



№ taryfy celnej	T O W A R	Ilość (w tys. pud.)			Wartość (w tys. rb.)		
		1904	1903	1902	1904	1903	1902
188, 4	Tkaniny. prócz wym. w p. 1, do 12 arsz. kw.; gazy i inne mające więcej niż 16 arsz. kw.	3,0	3,4	1,5	601	612	254
189	Barchan bawełn., plisy i wstążki plisowane	3,2	5,2	5,5	330	542	531
190 194 199	Wyroby lniane i konopne	222,1	222,1	151,1	2204	2420	2160
200	Materie tkane i wiązane, oddz. niewym. z wełny, gładkie i inne	31,7	38,4	35,8	4208	5063	3438
202, a	Tkaniny wełniane i półwełniane, sukno do użytku fabrycznego	0,8	1,0	0,7	162	180	103
202, b	Pasy z szerści wielbłądziej	29	30	52	833	860	1376
212, a	Guziki porcelanowe	26	31	2	537	685	73
216, a	Ołówki czarne i kolorowe, w oprawie lub bez	3	4	2	147	127	278
		5	6	5	274	339	278

W sprawozdaniu urzędowym mało jest danych, odnoszących się do przywozu z krajów poszczególnych, a i te dane, jakie są, nie wskazują bynajmniej pochodzenia towaru, lecz tylko miejsce jego wysłania. Stąd też dziwnym się wydaje fakt, że z Niemiec sprowadzono bawełny surowej za 21 608 000 rub. czyli około 20% ogólnego przywozu do państwa ros.; w tym razie Niemcy wystąpiły w roli pośrednika.

Sprowadzono z Niemiec:

№ taryfy celnej	T O W A R	Ilość (w tys. pud.)		Wartość (w tys. rb.)	
		1904	1903	1904	1903
26,1	Chmiel	35	21	857	401
41	Nawozy (guano, kości, fosforyty i t. p.)	2145	1932	768	557
52,2	Wosk mineralny oczyszcz., parafina i t. p.; wosk pszczeli i roślinny	306	290	3837	3349
75 — 76	Wyroby fajansowe i porcelanowe	45	61	735	1010
77	Wyroby szklane	71	52	834	882
82	Kalafonia, galipot, smoła dla piwowarów	596	245	562	200
89 — 112	Produkty i materiały chemiczne i farm.	3660	3378	7853	7850
124	Substancje garbnicze	1203	959	1176	964
125 — 137	Substancje barwiące i barwniki	753	939	6134	6958
17,1	Cynk w gęsiach i kawałach; popiół cynkowy	554	492	1824	1564
179,1	Bawełna surowa	2572	2435	21608	17833
187 — 89	Wyroby bawełniane	24	31	5580	3118
198 — 204	Wyroby wełniane i półwełniane	62	75	4473	5383

Sprowadzono z Anglii:

41	Nawozy	1793	2792	560	1049
52,2	Wosk mineralny oczyszcz., parafina i t. p.; wosk pszczeli i roślinny	97	90	529	517
75 — 6	Wyroby fajans i porcel.	20	28	159	225
77	szklane	24	49	90	124
82	Kalafonia, galipot i smoła dla piwowarów	70	390	61	293



№ taryfy celnej	T O W A R	Ilość (w tys. pud.)		Wartość (w tys. rb.)	
		1904	1903	1904	1903
89 — 112	Prod. i mater. chem. i farm.	587	685	1687	1490
124	Substancje garbnicze	144	160	178	134
125	" barwiące i barwniki	288	245	620	822
137					
144,1	Cyna w gęsiach, w prętach i kawałkach	125	147	2395	2795
147,1	Cynk " i włomie; popiół cynkowy	17	14	56	46
179,1	Bawełna surowa	1632	2409	13979	18163
187 — 89	Wyroby bawełniane	8	9	552	596
198	" wełniane i półwełniane	27	31	1269	1480
204					

Sprowadzono z Francji:

89	} Prod. chem. i farm.	153	141	621	607
112					
125	} Substancje barwiące i barwniki	323	386	884	884
137					
198	} Wyroby wełniane i półwełniane	4	4	369	422
204					

Sprowadzono z Austro-Węgier:

52	Wosk wszelaki	43	35	258	266
89	} Prod. chem. i farm.	412	557	460	605
112					
124	Substancje garbnicze	125	219	70	155
125	" barwiące i barwniki	109	97	450	567
137					
176,2	Masa papierowa	121	175	169	247
177	Wyroby papierowe	23	30	242	253
198	" wełniane i półwełniane	4	4	259	345
204					

Wiadomości bieżące.

Zwiększenie akcyzy od piwa i drożdży prasowanych. Na zasadzie cyrkularza (1343) z dnia 4 maja (21 kwietnia) 1905 r. zmienione zostały opłaty akcyzowe od piwa i drożdży w sposób następujący: 1) akcyzę od puda słodu w browarach pobierać się ma, zależnie od przyjętej na browarze normy wydajności ekstraktu: dla normy niższej—1 rb. 40 kop., dla średniej—1 rb. 60 kop. i dla wyższej—1 rb. 80 kop. 2) Browary, wymienione w par. 398 ustawy o dochod. akcyz. (księga praw. t. V,

wyd. 1901 r.), opłacają akcyzę w wysokości 1 rb. 30 kop. od puda wyrobionego słodu (par. 254 tejże ustawy) bez względu na normę wydajności słodu. 4) Akcyzę z drożdży prasowanych, przygotowanych wewnątrz państwa, pobierać się ma w wysokości 20 kop., a od sprowadzanych z zagranicy 24 kop. od funta, przeznaczonego do sprzedaży.

Jednocześnie wydano rozporządzenie, aby 1) za zacierzy piwne, sporządzone po północy z dnia 13 na 14 maja (z 30 kwie-



tnia na 1 maja st. st.), pobierać akcyzę już według nowych stawek, zatwierdzonych w maju (kwietniu) 1905 r. 2) Sporzadzić w gorzelniach, w fabrykach drożdży, w browarach i na komorach wykaz drożdży prasowanych, obanderolowanych i nieobanderolowanych. 4) Drożdże nieobanderolowane opłacać mają akcyzę według nowych stawek, zaś obanderolowane nie podlegają dopełniającej akcyzie, lecz sprzedaż ich powinna być prowadzona na rachunku specjalnym, oddzielnym. 4) Zanim nowe banderole zostaną przygotowane, oklejając się ma: paczki funtowe czterema, a ćwierćfuntowe jedną banderolą, wartości 5 kop. każda; paczki zaś z drożdżami zagranicznymi: jednofuntowe dwiema banderolami po 7 kop. i dwiema po 5 kop. 5) Fabrykanci, posiadający banderole po 2,5 kop., przeznaczone dotąd do banderolowania paczek ćwierćfuntowych, mogą zamienić je na odpowiednią co do wartości ilość 5-o kopiejkowych lub naklejać je po 2 na krzyż, zamiast jednej 5-o kopiejkowej.

Zwiększenie akcyzy od zapalek. Cyркуlarzem za № 1344 z dn. 4 maja (21 kwietnia) r. b. ogłoszono: zmianę w opłacie akcyzy od zapalek. Mianowicie: paragr. III, punkt 3. Akcyza od zapalek pobierana będzie:

1. Od zapalek szwedzkich: a) pochodzenia wewnętrznego po $\frac{1}{2}$ kop. od każdego pudełka, zawierającego nie więcej niż 75 zapalek, po 1 kop. od pudełka z zawartością 75–150 zapalek, po 1,5 kop. od 150–200 i po 2 kop. za pudełko z 200–300 zapalkami; b) pochodzenia zagranicznego dwa razy tyle, niż w punkcie a. 2) Od wszystkich innych zapalek: a) pochodzenia wewnętrznego dwa razy więcej, niż w p. a i b) pochodzenia zagranicznego – cztery razy tyle co w punkcie a.

Powyższe normy wchodzi w życie od 14 maja (1 maja) r. b., a w krajach zakaukaskim, turkietańskim i w Syberyi od 28 (15) maja.

Przewóz bawełny. Obecne taryfy: rossyjsko-niemiecko-holenderska i rossyjsko-austriacko-węgierska na przewóz bawełny amerykańskiej i wschodnio-indyjskiej mają być stosowane jedynie w tych razach, kiedy frachty zaopatrzone będą w stempel portowej komory celnej dla zadokumentowania pochodzenia bawełny.

Cukier bezakcyzowy dla pasiek. Zezwolono na sprzedaż cukru bez pobierania akcyzy dla pasiek na r. 1905 do czasu nowego miodobrania. Zarządy ziemskie lub towarzystwa rolnicze mają zwracać się z prośbami do nadzorów akcyzowych, przy czem maksymalne zapotrzebowanie wyznaczone zostało na 15 funtów od ula.

Cukier. Zezwolono na wypuszczenie na rynek wewnętrzny bez poboru akcyzy dodatkowej: 1 mil. pudów z zapasu nietykalnego i 1 mil. pudów z zapasu swobodnego. W taki sposób ilość cukru swobodnego podniesiona została z 50 do 52 mil. pudów, a jednocześnie podział produkcji, prócz pierwszych 80 tys. pudów, ma się dokonywać według normy następującej: 73,14% na cukier swobodny, 18,36% na zapas swobodny i 8,5% na zapas nietykalny.

Tow. akc. „Bawełna“. Na mocy uchwały Komitetu Ministrów pp. I. Poznański, I. Hertz, G. Poznański, K. Poznański i M. Poznański otrzymali koncesję na założenie tow. akc. „Bawełna“, którego celem jest rozszerzenie należących do „tow. akc. I. K. Poznański“ zakładów oczyszczania bawełny w okręgach: fergańskim, samarkandzkim i zakspijskim i w chanatach: bucharskim i chiwańskim, jakoteż na nabywanie i eksploatację podobnych zakładów w innych miejscowościach państwa ross. i w Persyi. Kapitał zakładowy wynosi 3 mil. rb. w 12000 akcji 250-rublowych. Siedzibą zarządu jest m. Łódź. (Goniec Łódzki).

Międzynarodowa konferencya w kwestyi ochrony zdrowia robotników otwarta została w Bernie. W konferencyi zasiada 44 delegatów od 15 państw.

TREŚĆ: Przyczynek do wyjaśnienia sprawy tworzenia się rtęci piorunującej, p. d-ra A. J. Goldsobl. — O wielkości cząsteczki kwasu piorunowego, p. d-ra A. J. Goldsobl. — Rozwój przemysłu chemicznego nad Górnym Renem (c. d.), według odczytów Henryka Caro, skreślił dr. J. Berlinerblau. — Metody wytwarzania aldehydów (dok.), p. d-ra J. Czajkowskiego. — Przegląd literatury chemicznej. — Handel zewnętrzny państwa ross. w roku 1904 (dok.). — Wiadomości bieżące.

Wydawca **J. Leski**

Redaktor **Br. Znatowicz**

Дозволено Цензурою. Вapиана 6 Маа 1905 г.

Druk Rubieszewskiego i Wrotnowskiego

