

CHEMIK POLSKI

CZASOPISMO

POŚWIĘCONE WSZYSTKIM GAŁĘZIOM CHEMII
TEORETYCZNEJ I STOSOWANEJ

Nr 27.

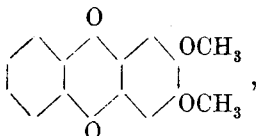
5 lipca (22 czerwca) 1905 r.

Rok V

O działaniu jodowodoru na chinony w obecności kwasu octowego.

Przez K. Łagodzińskiego.

W szeregu prób, mających na celu łatwe otrzymywanie w większych ilościach 2,3-dwuoksyantracenu z dwumetylowanego eteru histazaryny¹⁾



zastosowałem także i działanie kwasu jodowodorowego na eter wspomniany.

Gdy do wrzącego kw. octowego lodowatego, w którym był zawieszony dwumetylowany eter histazaryny dolałem kwasu jodowodorowego o c. wł. 1,70, zauważyłem, że eter rozpuszczał się nadspodziewanie łatwo, przyczem mieszanina zabarwiała się na brunatno. Ta szczególna reakcja, wykazująca przebieg zupełnie odmienny od działania bromo- lub chlorowodoru na dwumetylowy eter histazaryny w kwasie octowym, skłoniła mnie do podjęcia dokładnych badań nad jej przebiegiem, a przede wszystkim do zastosowania jej do innych chinonów.

Ku niemałemu zadziwieniu memu zauważyłem wkrótce, że antrachinon bardzo łatwo wstępuje w reakcję z kwasem jodowodorowym w obecności kwasu octowego w temperaturze wrzenia. Jeżeli, mianowicie, zawieszony w kwasie octowym lodowatym antrachinon ogrzewać będziemy do wrzenia, a następnie dodamy kwasu jodowodorowego o c. wł. 1,70, to jasno-żółta zawiesina zabarwia się wyraźnie na brunatno, przyczem antrachinon przechodzi do roztworu. Po krótkotrwałym ogrzewaniu tworzy się zupełny roztwór o zabarwieniu ciemno-brunatnem. Podczas stygnięcia wydzielają się wspaniałe błyszczące brunatne igły, które wkrótce zamieniają cały płyn na masę krystaliczną.

Tę nową charakterystyczną reakcję zastosowałem i do innych pochod-

¹⁾ Ber. 28, 118 [1895].



nych antrachinonu, jako to alizaryny, chinizaryny, kwasu 1-antrachinonowo monosulfonowego i 2-antrachinonowo-monosulfonowego. Te dość trudno rozpuszczalne w kwasie octowym ciała pod działaniem kwasu jodowodorowego nadzwyczaj łatwo przechodzą do roztworu, zabarwiając się na brunatno.

Lecz nietylko antrachinon i jego pochodne wstępują z łatwością w reakcję z jodowodorem w obecności kwasu octowego. Chinon fenantrenowy rozpuszcza się łatwo w tych warunkach. Z roztworu tego po pewnym czasie wydzielają się czarne blaszki nowego związku, zawierającego jod. Również i benzyl reaguje z łatwością z jodowodorem w obecności kwasu octowego lodowatego.

Budowa i skład chemiczny tych łatwo dostępnych produktów działania kwasu octowo-jodowodorowego na wyżej wymienione chinony i dwuketon nie zostały jeszcze wyjaśnione. Zdaje się, że posiadają one dość złożoną budowę, a w niektórych przypadkach stwierdzono z całą pewnością, że również i kwas octowy uczestniczy w reakcji.

W tym właśnie czasie, kiedy byłem zajęty opracowywaniem tej nowej reakcji, ukazała się w ostatnim zeszycie Ber.¹⁾ zajmująca praca K. Liebermana i L. Mamlocka: o związkach jodo-jodowodorowych, pochodnych antrachinonu nie zawierających azotu. Pp. Liebermann i Mamlock poddali zarówno antrachinon, jak i cały szereg jego pochodnych w roztworze benzolowym działaniu kw. jodowodorowego w stanie gazu w zwykłej temperaturze. Ukazanie się rozprawy Liebermana i Mamlocka skłania mnie do ogłoszenia moich nieukończonych jeszcze spostrzeżeń.

1. Antrachinon i kwas octowo-jodowodorowy.

Po zagotowaniu zawiesiny 10 g antrachinonu w 150 cm³ kwasu octowego lodowatego dodaje się 50 cm³ kw. jodowodorowego z c. wł. 1,70 i ogrzewa aż do całkowitego rozpuszczenia się antrachinonu, przyczem ciecz zabarwia się na brunatno. Płyn reakcyjny utrzymuje się jeszcze przez kwadrans w lekkim wrzeniu, poczem pozostawia się go w spokoju. Po upływie kilku godzin krystalizuje się nowy związek antrachinonu pod postacią wspaniałych, brunatnych, błyszczących igieł. Odcedzoną i przemytą kwasem octowym, zawierającym niewielką ilość jodowodoru, substancję suszy się początkowo na talerzu glinianym, a następnie w eksykatorze w próżni aż do zniknięcia zapachu kwasu octowego, co następuje dopiero po upływie 18 godzin. Wydajność około 11 g. Ług macierzysty zawiera nieznaczną jeszcze ilość tego nowego związku.

I 0,1846 g subst: 0,3837 g CO₂, 0,0651 g H₂O.

II 0,1785 g „ 0,3691 g CO₂, 0,0627 g H₂O

III 0,1782 g „ 0,1030 g AgI.

Znaleziono: I C 56,67, H 3,91. II C 56,39, H 3,90. III I 31,20.

¹⁾ Ber. 38, 1784 [1905].



Powyższe analizy wykonane zostały z substancjami pochodzącymi z dwu różnych prób. Zgodność tych wyników analitycznych nie pozostawia nic do życzenia. W celu przekonania się, czy nowy ten związek nie zmienia swego składu po przekrystalizowaniu, wykonana została następująca próba: 3 g otrzymanego nowego związku przekrystalizowano z mieszaniny 50 cm³ kwasu octowego lodowatego i 5 cm³ jodowodoru o c. wł. 1,70, przemyto kwasem octowym zawierającym niewielką ilość jodowodoru, wysuszono na talerzu glinianym a następnie w próżni w eksykatorze aż do zniknięcia zapachu kw. octowego.

O,1851 g subst: 0,3796 g CO₂, 0,0640 g H₂O

Znaleziono C 55,92 H 3,8

Okazuje się więc, że zachodzi pewna różnica pomiędzy składem chemicznym substancji otrzymanej wprost a przekrystalizowanej. W każdym razie nie można uważać tych badań analitycznych za ukończone. Liebermann i Mamlock¹⁾ działając mieszaniną benzolu i jodowodoru na nasycony na zimno benzolowy roztwór antrachinonu, otrzymali połyskujące jak pokrywy skrzydłowe kantaryd blaszki, które średnio zawierały 58% ogólnego jodu. Nie wątpię, że produkt otrzymany przez Liebermanna i Mamlocka nie jest identyczny z moim, niemniej jednak pozostaje jeszcze do wyjaśnienia, czy nie istnieje pomiędzy nimi jakiś związek genetyczny.

Tymczasem nie można jeszcze napewno twierdzić, jakie znaczenie ma kwas octowy w działaniu wspólnie z jodowodorem na antrachinon.

Nowy ten produkt ogrzewany w parownicy na kąpeli wodnej wydziela obficie jod, pozostawiając substancję o zabarwieniu słomkowym. Przemiana ta zachodzi pomału i dopiero po upływie 8 godzin jest zupełnie skończona. Ten produkt rozkładu odznacza się wielką zdolnością krystalizowania; z alkoholu krystalizuje się pod postacią błyszczących, jasno żółtych igiełek, topiących się bez rozkładu w temp. 154°.

Po bliższym badaniu okazało się, że produkt ten jest identyczny z antranolem Liebermanna. Z 10 g nowej mej substancji otrzymałem po dwukrotnym przekrystalizowaniu z alkoholu 4,5 g zupełnie czystego antranolu.

C₁₄H₁₀O Obliczono C. 86,60, H. 5,15

Znaleziono C 86. 81, 86,51, H 5,25, 5,21.

Otrzymany przeze mnie związek identyfikowałem z antranolem na podstawie zachowania się jego względem rozcieńczonych alkaliów, w których częściowo tylko się rozpuszcza, zabarwiając płyn na cytrynowo. Z alkoholu zawierającego niewielką ilość wodorotlenku potasowego krystalizuje się pod postacią pięknych ciemno-żółtych igieł. Wreszcie otrzymany przeze mnie według sposobu Liebermanna i Gimbela²⁾ z czystego antrachinonu antranol, dla którego punkt topliwości znalazłem również 154°, okazał się zupełnie identycznym z otrzymanym tą drogą antranolem.

Nowy, zawierający jod produkt redukcji antrachinonu, względem eteru,

¹⁾ Berl. 38, 1790 [1905].

²⁾ Ber. 20, 1854 [1887].



benzolu i alkoholu okazał się bardzo mało trwałym. Brunatne igły zamieniają się niebawem w żółtą substancję, która znów okazała się antranolem. Używając 50 g eteru, otrzymałem 5 g antranolu z 10 g produktu; roztworu eterowego bliżej nie badałem.

$C_{14}H_{10}O$ Znaleziono C 86,28, H 5,25

Obliczono C. 86,60, H 5,15

Również i roztwory siarczynów kwaśnych rozkładają ten nowy związek już na zimno, odbarwiając go natychmiast. Z 3 g i 15 cm^3 roztworu siarczynu 30° Bé otrzymałem 2,3 g czystego antranolu z punktem topliwości 154°.

2. Antranol i kwas octowo-jodowodorowy.

Powstawanie antranolu z zawierającego jod produktu redukcji antrachinonu pod działaniem alkoholu, eteru, benzolu i siarczynu nasuwa myśl, czy ten nowy związek antrachinonu nie jest jodową lub jodowodorową pochodną antranolu. Przypuszczenie to wypowiedzieli również Liebermann i Mamlock¹⁾. Dla tego też wykonałem kilka doświadczeń z antranolem, które nie są jeszcze ukończone. Jeżeli do roztworu antranolu w kwasie octowym lodowatym dodamy niewielką ilość kwasu jodowodorowego z c. wł. 1,70 i ogrzejemy do wrzenia, to ciecz zabarwia się na brunatno. Po szybkim ostudzeniu wydzielają się brunatne błyszczące igły, zupełnie podobne do tych, które otrzymałem z antrachinonu. Brunatny ten produkt antranolowy pod wpływem siarczynu kwaśnego przechodzi z powrotem w antranol. Z 2 g antranolu ogrzewanych z 15 cm^3 kw. octow. lodowatego i 10 cm^3 jodowodoru (1,70) w ciągu 20 minut otrzymałem po rozłożeniu 10 cm^3 roztw. siarczynu 1,5 g niezupełnie czystego antranolu, topiącego się w 140°, podczas gdy z ługu macierzystego po strąceniu wodą i przekrystalizowaniu pozostałego osadu otrzymałem 0,5 g substancji pod postacią jasno żółtych igieł o punkcie topliwości 100°, która się okazała przeważnie zanieczyszczonym antranolem. Jest więc rzeczą prawdopodobną, że kwas octowo-jodowodorowy w tych warunkach sam może nadwyreżać antranol. Powstające przytem produkty posiadają ważne znaczenie dla wyjaśnienia całej reakcji. Do kwestyi tej powrócę później.

3. Alizaryna i kwas octowo-jodowodorowy.

3 g alizaryny ogrzewa się do wrzenia z 45 cm^3 kwasu octowego lodowatego w kolbce z chłodnicą odwróconą, poczem dodaje się 15 cm^3 kwasu jodowodorowego o c. wł. 1,70 i ogrzewa przez 20 minut. Po upływie tego czasu ciecz pozostawiona w spokoju zaczyna wkrótce krystalizować się, wydzielając wspaniałe igły ciemno-czerwone i błyszczące, które wypełniają całe naczynie. Ten nowy zawierający jod produkt redukcji alizaryny jest znacznie trwalszy niż produkt antrachinonowy. Przemyty kwasem octowym i pozostawiony na powietrzu, nie podlega żadnym widocznym zmianom. Wydajność bardzo dobra; z 3 g alizaryny otrzymuje się około 3,5 g nowego związku. Pod działaniem alkoholu związek ten podlega rozkładowi. Ogrzewając 5 g tego nowego związku

¹⁾ Ber. 38, 1796 [1905].



z 10 cm^3 siarczynu kwaśnego 30 Bé i 40 cm^3 wody, otrzymuje się osad pomarańczowy, który rozpuszcza się w alkaliach i amoniaku, zabarwiając ciecz na kolor krwisto czerwony.

Podczas gdy roztwory soli potasowej lub sodowej stojąc na powietrzu zmieniają pierwotne swe czerwono-krwiste zabarwienie na fioletowo-niebieskie, roztwory amoniakalne tej zmianie nie podlegają. Ta nowa zabarwiona na pomarańczowo substancja może być suszona na talerzu glinianym w zwykłej temperaturze, nie doznając żadnej przemiany. Z alkoholu krystalizuje się pod postacią igieł pomarańczowych, które w temperaturze 200° nie topią się jeszcze, lecz czernieją.

Roztwory alkaliczne i amoniakalne nie są zabarwione na krwisto-czerwony lecz fioletowo-czerwony kolor i zewnętrznie podobne są bardzo do alkalicznych roztworów alizaryny. Analiza elementarna wykazała jednak wartości daleko odbiegające od wzoru alizaryny.

Znaleziono C 71,8, H 3, 82

Dalsze badania mogą dopiero rzucić światło na skład chemiczny tego nowego tak łatwo dostępnego związku.

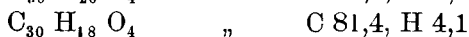
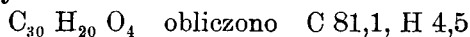
4. Chinon fenantrenowy i kwas octowo-jodowodorowy.

Poddając chinon fenantrenowy działaniu kwasu jodowodorowego w obecności kwasu octowego lodowatego, otrzymuje się nowy związek, zawierający jod i przedstawiający się pod postacią czarnych blaszek.

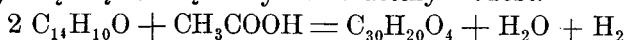
3 g fenantrenchinonu ogrzewa się przez 20 minut do słabego wrzenia z 45 cm^3 kwasu octowego i 15 cm^3 kwasu jodowodorowego (1,70). Po pewnym czasie dodaje się 50 cm^3 wody i 20 cm^3 roztworu siarczynu kwaśnego 30° Bé, wskutek czego powstaje osad pod postacią kryształów ciemno-brunatnych, które przemyte i przekrystalizowane z alkoholu tworzą igły jasno-brunatne nie zawierające jodu i topiące się w temperaturze 203°. W alkoholu są one dość łatwo rozpuszczalne. Po dodaniu wody wydzielają się pomarańczowo zabarwione igły, które rozpuszczają się całkowicie w kilku kroplach ługu potażowego, zabarwiając płyn na brunatno.

Znaleziono C 81,14, 80,90, H 4,07, 4,02

Powyższe dane analityczne odpowiadają jednemu z następujących dwu wzorów empirycznych



Powstawanie tego nowego związku możnaby tłumaczyć w taki sposób, że dwie cząsteczki fenantronu łączą się z jedną cząsteczką kwasu octowego, wydzielając jedną cząsteczkę wody i dwa atomy wodoru



W dalszym ciągu zamierzam przeprowadzić badania nad działaniem kwasu jodowodorowego w obecności kwasu octowego lodowatego na inne chinony i ketony. Sprawozdanie z wyników pracy tej ogłoszone będzie w swoim czasie.



O wpływie czynnych grup atomowych włókna na jego zabarwienie się.

Wypowiedziane przez wielu zawodowych chemików-farbiarzy przekonanie, że nie tylko barwnik lecz i włókno samo współdziałać musi w wywołaniu zjawiska zabarwienia, posłużyło dla W. Suidy (Monatsh. 7, Ch, XXVI, 1905, 413) za temat do szeregu doświadczeń, mających na celu stwierdzenie, do jakiego stopnia czynne grupy atomowe włókna biorą istotny udział w sprawie farbowania. Zamieniając czynne grupy atomowe na obojętne przez odpowiednie przetwarzanie włókna bez naruszenia jego budowy, Suida spodziewał się zmian w zjawisku powstawania zabarwienia, t. j. że włókno przetworzone, a więc z grupami atomowymi obojętnymi, nie będzie zabarwiał się w tych samych warunkach, które w włóknie z grupami czynnymi wywołują zabarwienie, i odwrotnie.

Doświadczenia, przeprowadzone z bawełną, wełną i jedwabiem surowym przekonująco dowodzą zdaniem Suidy, że zjawisko powstawania zabarwienia na włóknie bawełny opiera się na zjawiskach dysocjacji, adsorpcji, włoskowatości lub rozpuszczalności, natomiast zjawisko zabarwiania się włókna zwierzęcego jest zjawiskiem chemicznym.

Ilość grup wodorotlenowych w celulozie, jak również i obecność w jej cząsteczce inaczej jeszcze związanych atomów tlenu nadają bawełnie charakter słabo-kwasowy. Uważając grupy hydroksylowe w celulozie za grupy czynne, Suida mniemał, że przez acylowanie lub alkilowanie zamieni je na obojętne. Działając na celulozę na kąpieli wodnej chlorkiem acetylów lub też chlorkiem benzoilu w obecności ługu sodowego, lub wreszcie pirydyny, badacz ten otrzymał produkty o niezmienionej budowie, jakkolwiek włókno traciło przytem pierwotną swą wytrzymałość. Produkty te wykazywały zawartość jednej cząsteczki kwasu na jedną cząsteczkę celulozy, obliczonej jako $C_6H_{10}O_5$.

Taką częściowo acetylowaną i benzoilowaną celulozę, jak również alkilowaną (zapomocą alkoholu i kwasu siarczanego) i wreszcie traktowaną siarczanem dwumetylu i ługiem, oraz bawełnę strzelniczą Suida farbował fuksyną, fioletem krystalicznym i azofuksyną. Pierwsze dwa barwniki barwiły zupełnie jednakowo tak przetworzoną jak i zwykłą bawełnę, a azofuksyna w żadnym przypadku zabarwienia nie spowodowała, przyczem autor ten stwierdził, że włókna przyjmują znacznie większą ilość barwników zasadowych w kąpieli zimnej. Po wypraniu tak zafarbowanego włókna w zimnej wodzie destylowanej, unikając jednak tarcia lub wyżymania, otrzymuje się wreszcie silnie zabarwione włókno, chociaż woda od przemycania jest zupełnie bezbarwna, a więc barwnik już się nie dysocjuje; po wyżęciu zaś włókna znów część barwnika uchodzi do wody przemycającej pod postacią drobnej barwnej zawiesiny. To zachowanie się bawełny niezależnie od ilości grup hydroksylowych obojętnych w niej zawartych względem barwników zasadowych nasuwa przypuszczenie, że w tym przypadku zjawisko zabarwiania polega na dysocjacji cząsteczek barwnika. W celu potwierdzenia przypuszczenia swego Suida wykonał doświadczenie, polegające na tem, że rozcieńczony roztwór fuksyny odbarwiał przez zanurzanie bawełny, zawierającej w sobie ślady chloru. Odparowany na kąpieli wodnej do pewnego stężenia bezbarwny płyn o odczynie obojętnym wykazał silną reakcję na chlor. Być może, że zjawisko to jest analogiczne ze zjawiskiem zabarwiania się krochmalu, krzemianów lub wełny zabarwionej barwnikami zasadowymi; w każdym razie różnica polega na tem, że w razie wyciągania alkoholem produkty te oddają zaledwie nieznaczna część barwnika, podczas gdy analogicznie zabarwiona bawełna traci zupełnie swe zabarwienie.



Zdaniem Suidy w razie zabarwiania bawełny zasadowymi barwnikami następuje prawdopodobnie rozkład barwnika na zasadę i kwas, który następnie zostaje związany przez składniki popiołu z włókna.

Z prac P. Richarda, Bentza, Farella, Schoena, Knechta i Binza wynika, że wełna owcza zawiera nie tylko podlegające diazowaniu grupy amidowe, lecz również i hydroksylowe natury fenolowej, że więc słusznie uważana być może jako kwas amidowokarbonowy.

Acetylowanie lub alkilowanie ze względu na wrażliwość wełny na roztwory alkaliczne, Suida przeprowadzał w środowisku kwaśnym lub obojętnym. Acetylowanie grupy amidowej skuteczniał w ten sposób, że wełnę ogrzewał z nadmiarem chloroku acetylu na kąpeli wodnej w ciągu kilku godzin, przyczem w celu szybszego odprowadzania wydzielającego się chlorowodoru nie używał do skraplania chłodnicy zwrotnej, lecz tylko zatykał kolbę korkiem, przez który przechodziła krótka rurka szklana. Acetylowaną wełnę, uwolnioną od resztek chloroku acetylu zapomocą alkoholu i wody destylowanej, suszył na powietrzu, a następnie farbował wodnymi roztworami fuksyny, fioleu krystalicznego i azofuksyny w temperaturze 80° C., poczem prał w cieplej wodzie, trąc i wyżyłając włókna.

O ile fuksyna i fiolet krystaliczny silnie zabarwiały zwykłą wełnę, o tyle przetworzonej prawie wcale nie zabarwiały, natomiast azofuksyna, nadająca nieprzetwarzanej wełnie barwę blado-różową, zabarwiała acetylowaną wełnę silnie.

Takie same wyniki Suida otrzymał przez ogrzewanie wełny na kąpeli wodnej z bezwodnikiem kwasu octowego.

Przetwarzanie wełny z chlorkiem benzoilu bądź to w obecności węglanu sodu, bądź też bez niego dawało włókno, które miejscami tylko przyciągało barwnik.

Alkilując wełnę przez gotowanie na kąpeli wodnej z alkoholem absolutnym w obecności stężonego kwasu siarczanego, chemik, o którym mówimy, otrzymał włókno, po wypraniu i wysuszeniu nie przyciągające wcale barwników zasadowych (fuksyna, fiolet krystaliczny), natomiast zabarwiające się silnie w roztworze obojętnym azofuksyny.

Jak się okazuje z dalszych doświadczeń tego badacza rodzaj alkilowania wełny wywiera również wpływ na zdolność jej zabarwiania się. Ogrzewając np. wełnę na kąpeli wodnej z bromkiem etylu, otrzymał włókno, posiadające pod względem zabarwiania się wszystkie własności włókna nieprzetwarzanego, co świadczy, że zasadowy charakter wełny nie zmniejszył się wcale. Różnicę tę Suida objaśnia tem, że alkilowanie alkoholem w obecności kwasu siarczanego prowadzi do esteryfikacji grupy karboksylowej, podczas gdy pod działaniem bromku etylu następuje alkilowanie grupy amidowej.

Z doświadczeń tych wynika, że acetylowana i alkilowana powyższymi sposobami wełna traci swą własność zabarwiania się w roztworze obojętnym barwników zasadowych, natomiast nabiera nowej własności silnego przyciągania barwników kwaśnych (azofuksyna B) z roztworów obojętnych. To zachowanie się wełny przetworzonej można tłumaczyć różnie: 1) barwnik zawierać może węglan sodu, który działa zmydlając, 2) pomiędzy solą sodową kwasu sulfonowego barwnika a grupą acetylową wełny przetworzonej następuje wymiana, 3) wełna podczas przetwarzania wiąże kwas za pośrednictwem zasadowych grup atomowych, który nie daje się usunąć ani zapomocą alkoholu, ani wody, a który następnie wywołuje podwójną wymianę z solą sodową barwnika. To ostatnie przypuszczenie jest, zdaniem Suidy, najprawdopodobniejsze, tłumaczy je bowiem ten wzgląd, że zarówno zmydlona węglanem amonu wełna przetwarzana w obojętnym roztworze azofuksyny źle się zabarwia, jak również wełna zupełnie nieprzetwarzana, lecz ogrzewana z rozcieńczonym kwasem siarczanym zabarwia się silnie w tymże roztworze barwnika.



W każdym razie widocznem jest, że zjawisko zabarwiania się wełny jest zjawiskiem chemicznem.

Ze względu na to, że jedwab uważać trzeba również jako kwas amidowy, dla przetwarzania jego włókien należało zachować te same warunki, co i dla wełny. Tym razem jednak produkt acetylowany zachował się względem barwników zasadowych i kwaśnych zupełnie tak samo, jak surowy, natomiast alkilowanie bądź to zapomocą alkoholu i kwasu siarczanego, bądź też bromkiem etylu dało włókno o własnościach analogicznych z własnościami włókna wełny odpowiednio alkilowanego, t. j. w pierwszym przypadku barwniki zasadowe zabarwiały bardzo niewyraźnie, kwaśne natomiast silnie, w drugim zaś—włókno alkilowane zachowywało się względem tych barwników tak, jak włókno surowe.

I w tym więc przypadku zjawisko zabarwiania się jest zjawiskiem chemicznem. Wogóle, zdaniem Suidy, czynne kwaśne grupy atomowe włókna zwierzęcego wiążą chemicznie zasadę barwników zasadowych, zasadowe zaś grupy wiążą kwasy tych barwników, w czym są im również pomocne i składniki popiołu włókna. Również z zasadowym grupom atomowym włókna zwierzęcego przypisać należy własność bezpośredniego wiązania kwasów, skutkiem czego włókna te posiadają zdolność przyjmowania barwników kwaśnych z roztworów obojętnych, czyli zamieniania związanego kwasu na kwas barwnika.

L. E.

Otrzymywanie celulozy ze słomy sposobem siarczynowym.

Włókna słomy, jako znacznie delikatniejsze i większe, przedstawiają bez porównania cenniejszy materiał do wyrobu papieru niż celuloza drzewna, techniczne jednak trudności stają obecnie na przeszkodzie rozpowszechnieniu się tego produktu, tak że słoma głównie używana bywa jako dodatek do wyrobu lepszych gatunków papieru.

Z całego szeregu wydanych patentów na nowe sposoby przerobu słomy zasługują na uwzględnienie jedynie sposoby Adamsona, Böhma, Bühlera i Schachta, jakkolwiek o technicznym ich zastosowaniu dotąd nic nie wiadomo.

Adamson poddaje słomę działaniu benzyny, nafty i t. p. pod ciśnieniem, Böhm gotuje ją najpierw z kwasem octowym, a następnie z ługiem, Bühler stosuje aromatyczne węglowodory, a Schacht działa ługiem sodowym w celu rozpuszczenia krzemionów, a następnie gotuje z siarczynem i tiosiarczanem sodu.

Najtańszym bezwątpienia byłby wypróbowany sposób Mitscherlicha, zastosowany do słomy. Pracę w tym kierunku podjął R. Dietz i szeregiem danych analitycznych dowodzi, że sposobem siarczynowym można otrzymać ze słomy celulozę w niczem nie ustępującą celulozie otrzymywanej drogą sodową. Jakkolwiek myśl stosowania kwasu siarkawego w celu otrzymania celulozy ze słomy proponowana już była przez Councilera, Klasona, Franka i innych, niemniej jednak produkt ostateczny zawierał zawsze znaczne ilości krzemionki, a wskutek tego nie znalazł technicznego zastosowania. Krzemionka, występująca w słomie pod postacią związku organicznego, osłabia działanie roztworu siarczynu, nie pozwalając mu dostatecznie przeniknąć włókna. W celu uniknięcia tego Dietz wytrawia słomę słabym roztworem kwasu fluorowodorowego, a następnie poddaje ją przetwarzaniu z siarczynem.

Chcąc dokładnie śledzić działanie kwasu fluorowodorowego, Dietz poddał najpierw badaniu analitycznemu różne gatunki słomy, oznaczając w nich ilość popiołu i ilość krzemionki. Dane są następujące:

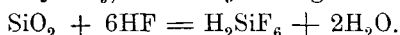
jęczmień	6,2%	popiołu i 3,7%	krzemionki
owies	4,1%	„	1,5% „
żyto	3,6%	„	1,5% „
pszenica	4,5%	„	2,7% „



Do wytrawiania użyto słomy żytniej, pokrajanej na drobne kawałki i poddano ją w temperaturze pokojowej działaniu kwasu fluorowodorowego o różnym stężeniu i w ciągu różnej ilości godzin. Przemytą następnie i wysuszoną słomę poddano ponownie badaniu na zawartość popiołu i krzemionki i otrzymano następujące dane:

Stężenie HFl w %	Czas wytrawiania w godzinach	Zawartość popiołu w %	Zawartość SiO ₂ w %
—	—	3,6	1,57
5	24	0,53	0,027
2,5	60	0,45	0,015
0,5	48	0,41	0,042
0,5	24	0,43	0,033
0,5	12	0,43	0,033
0,5	6	0,46	0,058
0,5	3	0,47	0,045
0,5	1	0,90	0,086

Z powyższych doświadczeń wynika, że 3 godzinne wytrawianie słomy 0,5% roztworem kwasu fluorowodorowego w zwykłej temperaturze zupełnie wystarcza do otrzymania produktu prawie niezawierającego krzemionki. Wytrawiając słomę w temperaturze 100° C. można już w ciągu jednej godziny obniżyć zawartość krzemionki do 0,047% ze względów jednak oszczędnościowych Dietz zaleca wytrawianie w zwykłej temperaturze. Ilość niezbędnego do tego celu kwasu fluorowodorowego odpowiada mniej więcej ilości teoretycznej, obliczonej według równania:



Tak wytrawioną słomę, nie zawierającą więcej nad 0,05% krzemionki, Dietz poddał przetwarzaniu z roztworem siarczynu w autoklawie. Roztwór przygotowano przez przepuszczanie dwutlenku siarki przez rozcieńczone mleko wapienne, aż do zupełnego rozpuszczenia; zawierał on 3,6% ogólnego kwasu siarkawego, z których 2,4% wolnego i 1,2% związanego.

Nie rozporządzając większą ilością wytrawianej słomy, autor ten nie mógł przeprowadzić jedynego racjonalnego badania wartości włókna, t. j. przygotowania zeń papieru; musiał więc porzucić na mikroskopowym badaniu zarówno samego włókna, jak i zawartości w niem ligninu, porównyując badaną próbkę z taką próbką otrzymaną drogą sodową. Początkowo Dietz, gotując słomę wytrawioną z roztworem siarczynu, trzymał się warunków przyjętych w stosowaniu sposobu Mitscherlicha do gotowania drzewa, t. j. gotowania w ciągu 30 godzin z powolnym zwiększaniem ciśnienia do 4 atmosfer; przekonał się jednak, że w tych warunkach następuje dalej sięgający rozkład samego włókna, co czyni je niezdatnem do dalszego użytku. Zmniejszając stopniowo ilość godzin gotowania, autor doszedł do przekonania, że po 4 godzinem gotowaniu pod ciśnieniem 4 atmosfer otrzymuje się produkt jasno brunatny, dający się łatwo przemycać i bielić. Zabarwione preparaty mikroskopowe wykazywały nieznaczne ilości ligninu. Po otworzeniu autoklawu okazało się, że ciecz silnie jeszcze pachnie kwasem siarkawym. Chcąc uniknąć obawy spalania produktu przez zbyt długie gotowanie z ługiem, jak również zużywania zbyt znacznej ilości kwasu siarkawego autor próbował dokonać przetwarzania ze słabszym ługiem, zawierającym 2,5% ogólnego SO₂. Próby te jednak nie wypadły pomyślnie; zmniejszając natomiast objętość wytrawionej kwasem fluorowodorowym słomy przez jej sprasowanie, Dietz mógł stosować mniejsze ilości roztw. siarczynu niezbędne do zupełnego zalania słomy. Jako najodpowiedniejszy stosunek Dietz podaje 4¹/₂ części roztworu o zawartości 3,5—3,6% ogólnego SO₂ na jedną część słomy. Wydajność otrzymanej tą drogą celulozy wynosiła 42%, podczas gdy słoma surowa wykazała zawartość 43,8% celulozy. Chcąc przekonać się, czy kwas siarkawy nadwyręza włókno celulozy, czy też część jej rozpusz-



cza, autor gotował wysuszoną watę opatrunkową, uznaną powszechnie za czystą celulozę, z roztworem siarczynu tak samo jak słomę i stwierdził, że po upływie 5 godzin ubyło waty 1,5%. Gotując powtórnie tę samą watę jak również i otrzymaną drogą sulfitową celulozę ze słomy w ciągu 20 godzin pod ciśnieniem $3\frac{1}{2}$ atmosfer, Dietz przekonał się, że strata wynosi tym razem zaledwie 0,4%. Z tych doświadczeń wyprowadza wniosek, że celuloza przez gotowanie z roztworem siarczynu pod ciśnieniem $3\frac{1}{2}$ atmosfer nie zostaje naruszona, lecz prawdopodobnie zawiera ona w sobie rozpuszczalne związki, które w analizie elementarnej dają wartości te same co i celuloza, cząsteczki ich jednak inaczej muszą być złożone.

Bielenie tak otrzymanego surowego produktu Dietz skuteczniał według powszechnie przyjętego w technice sposobu zapomocą wapna bielącego, stwierdził jednak, że dwukrotne bielenie słabszymi roztworami chlorku wapna daje lepsze rezultaty niż jednorazowe silne utlenianie.

Ze względu na jednakowy zupełnie skład chemiczny odcieków otrzymywanych podczas przetwarzania słomy i drzewa drogą siarczynową, autor uważa, że sposób ich niszczenia lub zużytkowania w tym przypadku nie wymaga specjalnego opracowania.

Sposób siarczynowy przetwarzania słomy posiada zdaniem autora tę przewagę nad sposobem sodowym, że uskuteczniiony być może daleko prędzej, a więc podnosi wytwórczość dzienną, nie pociągając jednocześnie za sobą ani większych kosztów, ani nie wymagając żadnych specjalnych instalacyj, wytrawianie bowiem kwasem fluorowodorowym uskuteczniać może w kadziach drewnianych.

(Z f. ang. Chem. 17, 1905, 648).

L. E.

Dział patentowy.

PATENTY ROSSYJSKIE

Opracowane przez J. Bieleckiego.

Otrzymywanie związków sulfonowych antrachinonu, jego sulfo- i oksy-pochodnych ¹⁾.

W celu ułatwienia procesu sulfonowania antrachinonu lub jego sulfo i oksy-pochodnych, w patencie niniejszym zaleca się dodawanie rtęci lub jej soli.

Drogą tą udało się otrzymać nie tylko różne kwasy o-dwusulfonowe, ale nawet i kwas o-jednosulfonowy w stanie czystym i w dobrej wydajności.

Przykłady: 1) 500 cz. antrachinonu, 2,5 cz. rtęci i 550 cz. dymiącego kwasu siarczanego o 29% wolnego SO_3 ogrzewa się do 130° i utrzymuje w tej temperaturze w ciągu trzech godzin. Po wylaniu masy ochłodzonej do 4000 cz. wody zimnej i odfiltrowaniu niezmiennego antrachinonu, otrzymuje się jako główny produkt reakcji kwas o-jednosulfonowy (wydajność 80%), obok kwasów o-dwusulfonowych.

2) 20 cz. alizaryny, 0,2 cz. siarczanu rtęciowego i 100 cz. dymiącego kwasu siarczanego o 20% wolnego SO_3 ogrzewa się stopniowo do 115° , dopóki nie otrzyma się produktu całkowicie rozpuszczalnego w wodzie. Wytworzony kwas sulfonowy alizaryny różni się od kwasu otrzymanego w podobnych warunkach, ale bez dodania rtęci. Zastępując w otrzymanym kw. grupę sulfonową chlorem, otrzymamy chloroalizarynę, która nie farbuje zaprawionych tkanin i różni się od chloroalizaryny, opisanej w patencie niemieckim № 77179. Nadto patent zawiera jeszcze przepisy sulfonowa-

¹⁾ Por. Chemik Polski V, str. 453.

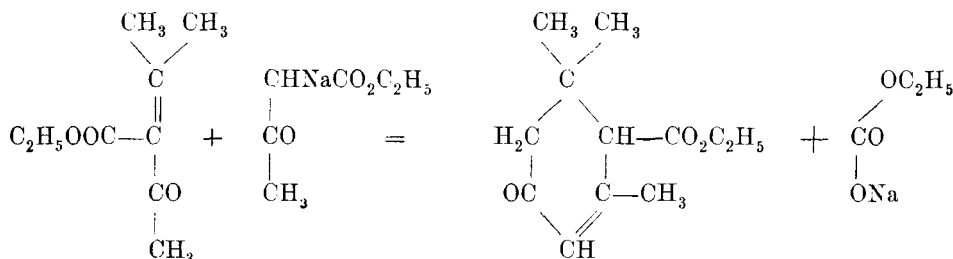


nia kwasu m-jednosulfonowego, 2,6-dwusulfonowego, 2,7-dwusulfonowego, kwasu antraflawonowego i parę przykładów sulfonowania antrachinonu w obecności rtęci lub siarczanu rtęci w celu otrzymania kwasów dwusulfonowych.

(Pat. ross. 9652, 31/V-1903 — 30/XI-1904. M. Iljinskij w Crefeld i firma R. Wedekind i s-ka w Irdingen, w Niemczech).

Otrzymywanie estru kwasu trójmetylocykloheksenonkarbonowego.

Związek ten otrzymuje się przez kondensację estru izopropilideno-acetooctowego z estrem sodowo-acetooctowym, według równania:



Przykład: 23 cz. sodu rozpuszcza się w 250 cz. alkoholu bezwodnego i dodaje 130 cz. estru acetooctowego. Do mieszaniny ochłodzonej dodaje się 170 części estru izopropilidenoacetooctowego i pozostawia w spokoju w temperaturze niskiej w ciągu kilku tygodni. Węglan etylosodowy wydziela się pod postacią proszku lub łusek krystalicznych. Roztwór alkoholowy zostaje zubożony rozcieńczonym kwasem siarczanym na zimno i alkohol oddestylowany przez słabe ogrzanie. Pozostały olej czyli ester kwasu trójmetylocykloheksenonkarbonowego wyciąga się eterem, suszy nad odwodnionym siarczanem sodowym, odpędza eter i oczyszcza przez destylację w próżni. Wre w 146—148° pod ciśnieniem 16 mm. Bywa stosowany jako produkt pierwotny do fabrykacji ciał zapachowych.

(Pat. ross. 9669, 24/V-03—30/XI-04. Fabryka farb dawniej Meister, Lucius i Brüning w Höchst n/M.).

Otrzymywanie pochodnej acetylowej celulozy, rozpuszczalnej w alkoholu.

Acetylując celulozę przez działanie bezwodnika octowego i kwasu siarczanego z dodaniem lub bez rozpuszczalnika (kw. octowego) w temperaturze poniżej 50°, otrzymujemy naprzód produkt rozpuszczalny w alkoholu, który w miarę dłuższego działania bezwodnika octowego przechodzi w związek acetylowy, nierozpuszczalny w alkoholu.

W patencie niniejszym zaleca się przerwać reakcję w chwili, kiedy zaczyna się przemiana związku rozpuszczalnego na nierozpuszczalny w alkoholu. Moment ten można uchwycić, biorąc często próby i rozpuszczając je w wodzie. Jeżeli osad otrzymany zawiera tylko ślady niezmienionej celulozy, a rozpuszcza się łatwo w ciepłym alkoholu, reakcja zostaje przerywana.

Przykład: 8 kg bezwodnika octowego, 8 kg kwasu octowego lodowatego, 400 g stężonego kwasu siarczanego i 2 kg celulozy (np. przędzy bawełnianej) pozostawia się w 20—25°, często klóćąc. Po upływie 10-u godzin masa cała zamienia się na gęsty syrop. Po dokonaniu wskazanej próby dolewa się nadmiar wody, filtruje i prasuje otrzymane osady.

Tym sposobem wytworzony produkt tworzy łatwo roztwory alkoholowe, które zastygają w postaci galarety, a wskutek tego nadaje się do różnych zastosowań technicznych, jak np. do lakierów i t. p.

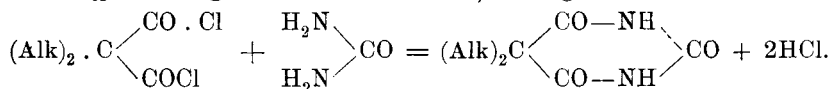
(Pat. ross. 9674, 13/II-03—30/XI-04. Fr. Bayer i s-ka w Elberfeldzie).



Otrzymywanie kwasów CC-dwumetylo-, dwumetylo- i dwupropilobarbiturowych.

Dawna metoda otrzymywania kwasów barbiturowych polegała na kondensacji wolnego kwasu dwumetylomalonowego z mocznikiem w obecności tlenochlorku fosforu. Wydajności były małe, szczególnie gdy stosowano kwasy dwaalkilomalonowe o większej ilości atomów węgla w rodnikach.

Treścią patentu niniejszego jest użycie chlorków, które otrzymuje się przez działanie pięciochlorku fosforu na kwasy dwumetylo-, dwumetylo- i dwupropilobarbiturowe i następnie ich ogrzewanie z mocznikiem, według równania:



Przykład: 3 g chlorku dwumetylomalonowego ogrzewa się z 1,9 cz. wysuszonego, drobno sproszkowanego mocznika, na kąpeli wodnej w ciągu 20 godzin. W celu przyspieszenia reakcji lepiej jest ogrzewać na kąpeli olejowej do 120°. Produkt reakcji po wykrystalizowaniu z wody gorącej przedstawia czysty kwas dwumetylobarbiturowy.

Analogiczne przepisy znajdują się i dla otrzymania innych homologów.

(Pat. ross. 9693, 16/IX-03—31/XII-03. E. Merck w Darmsztacie).

Otrzymywanie o-oksypochodnych antrachinonu.

Treścią patentu jest ogrzewanie soli ortosulfonowych antrachinonu (por. pat. 9652) z wodzianem wapnia i roztworem chlorku wapnia w obecności lub bez środków utleniających.

Przykład: 100 cz. technicznego ortosulfonianu potasowego antrachinonu miesza się z podwójną ilością gorącej wody i w otrzymanej mieszaninie gasi 20 cz. wapna, a następnie, po dodaniu 30 cz. saletry i 200 cz. 20%-owego chlorku wapnia, ogrzewa w autoklawie, mieszając, w ciągu 10 godzin do 180—200°. Z produktu reakcji rozrobionego wodą, strąca się za pomocą kwasu solnego czysty erytrooksyanttrachinon (wyd. 66%).

Patent zawiera też przepisy otrzymywania antrarfufiny i chryzazyny.

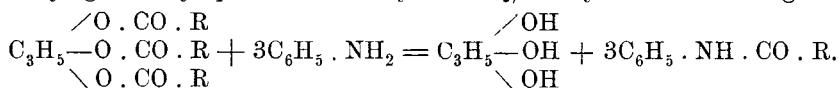
(Pat. ross. 9714, 24/XI-03—31/XII-04. M. Iljinskij w Crefeld i firma P. We-dekind i S-ka w Irdingen w Niemczech).

Otrzymywanie pochodnych acydylowych zasad aromatycznych i bezwodnej gliceryny.

Anilidy wyższych kwasów tłuszczowych, jak wogóle pochodne kwasowe zasad aromatycznych, w których rodnik kwasowy (acydyl) odpowiada wyższemu kwasom, mają wielkie znaczenie techniczne, ponieważ przymieszka ich do tłuszczów i olejów powoduje podwyższenie punktu ich topliwości i powiększenie własności absorbowania wody.

Przedmiotem patentu niniejszego jest otrzymywanie pochodnych acydylowych zasad aromatycznych obok bezwodnej gliceryny przez ogrzewanie tłuszczów i olejów lub olejów samych z zasadami aromatycznymi.

Gdy ogrzewamy np. tłuszcz wołowy z aniliną, reakcja zachodzi według równania:



Dla stearyny R oznacza $C_{17}H_{35}$, a dla palmityny— $C_{15}H_{31}$.

Zamiast aniliny można stosować zasady naftalinowe, dwuaminy aromatyczne, pochodne jednoalkilowe tych zasad, homologony i ich jednoalkilowe pochodne. Zamiast wolnych zasad można brać mieszaniny ich soli z równoważną ilością zasady, np. chlorowodorek aniliny i wapno.

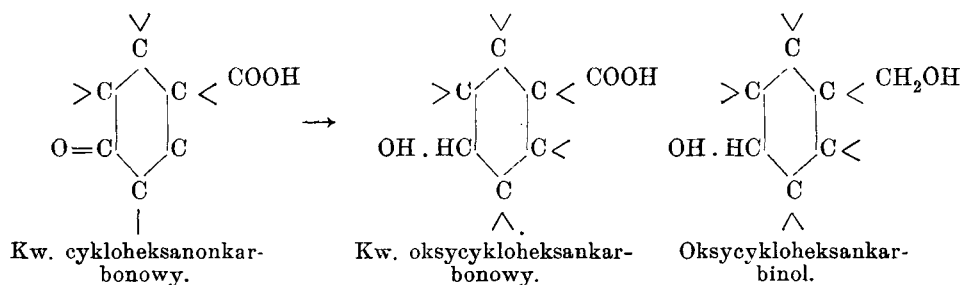


W praktyce tłuszcze lub oleje ogrzewa się z zasadami aromatycznymi pod ciśnieniem w przybliżeniu do 200", w ciągu 20 godzin. Produkty reakcyi oddziela się od nadmiaru aniliny i jeden od drugiego zapomocą destylacyi cząstkowej w próżni lub przez krystalizacyę.

(Pat. ross. 9716, 9/X-03—31/XII-04. Zakłady chemiczne Hansa, tow. z ogr. poręką, w Hemelingen pod Bremą, w Niemczech).

Otrzymywanie kwasów oksycykloheksankarbonowych, ich estrów i oksycykloheksankarbinolów.

Związki te, według patentu niniejszego, można otrzymać przez redukcję kwasów cykloheksanonkarbonowych lub ich estrów, mających grupę karbonylową w pozycji para względem grupy karboksylowej, a podwójne wiązanie między pozycjami orto a meta. Poniższe wzory ogólne przedstawiają produkt pierwotny i rezultaty reakcyi:



Niezwykłym zjawiskiem w patencie tym jest redukcya kwasu na alkohol.

Zarówno związków przytoczonych, jak i ich pochodnych, używa się jako ciał zapachowych, albo jako produktów pierwotnych do fabrykacyi tychże ciał.

W patencie podane są dokładne przepisy otrzymywania kwasu dwumetylo-oksycykloheksankarbonowego, dwumetylo-oksycykloheksankarbonowego i trójmetylo-oksycykloheksankarbinolu, następnie kwasu trójmetylo-oksycykloheksankarbonowego.

Nadto opisane są: redukcya elektrolityczna estru kwasu trójmetylocykloheksanonkarbonowego na kwas trójmetylo-oksycykloheksankarbonowy i otrzymywanie kwasu trójmetylooksycykloheksankarbonowego przez redukcję estru kwasu trójmetylocykloheksanonkarbonowego. W tym ostatnim przypadku używano do redukcji cynku lub żelaza, lub magnezu w roztworze kwaśnym, zamiast sodu lub amalgamatu sodowego w roztworze alkoholowym w powyżej podanych przykładach.

(Pat. ross. 9742, 29/V-03—31/XII-04. Meister, Lucius i Brüning w Höchst nad Menem).

Otrzymywanie kwasów cykloheksenkarbonowych i ich estrów.

Kwasy para-oksycykloheksankarbonowe i ich estry pod wpływem kwaśnych odczynników, jak np. kwaśnych siarczanów alkalicznych, lub bezwodnika fosforowego, lub trójchlorku fosforu, lub tlenochlorku fosforu w obecności chinoliny, tracą wodę i przechodzą w kwasy cykloheksenkarbonowe lub ich estry. Można też otrzymać te same związki, zastępując w kwasach p-oksycykloheksankarbonowych grupę wodorotlenową chlorowcem przez działanie chlorowcowodoru i odjęcie następne chlorowcowodoru zapomocą wodzianu alkalicznego

Patent zawiera opisy otrzymywania kwasu dwumetylocykloheksenkarbonowego, z estru kwasu dwumetylo-oksycykloheksankarbonowego, kwasu trójmetylo-cykloheksenkarbonowego z estru trójmetylo-cykloheksankarbonowego, kwasu trójmetylocykloheksenkarbonowego z kwasu trójmetylooksycykloheksankarbonowego, kwasu trój-



metrylo-cykloheksenkarbonowego z estru kwasu trójmetrylo-haloido-cykloheksankarbonowego.

Wszystkie te związki mają zastosowanie w fabrykacyi ciał zapachowych.

(Pat. ross. 9749, 29/V-03—31/IV-04. Meister Lucius i Brüning w Höchst, nad Menem).

Przegląd literatury chemicznej.

Nadboran sodowy i otrzymywanie zeń wody utlenionej.

Zastosowania wody utlenionej (hydrogenium superoxydatum) w chirurgii i lecznictwie stają się z dnia na dzień coraz liczniejszymi. Stosowana wewnętrznie czy zewnętrznie, woda utleniona stanowi niezawodny środek antyseptyczny, który zależnie od stopnia stężenia może działać równie lub bardziej energiczniej niż sublimat lub kwas karbolowy; posiada ona przytem ogromną zaletę, nie jest bowiem trująca i nie niszczy naskórka, jest wreszcie bezbarwna i bez zapachu. Wyższość ta jest niezmiernie doniosła, w szczególności zaś, jeżeli chodzi o leczenie ran większych rozmiarów, gdzie uciekanie się do środków antyseptycznych trujących, jak sole rtęciowe lub pochodne fenolu, zagraża skutkiem wchłonięcia (rezorpcyi) ogólnem zatruciem chorego. Tymczasem używając wody utlenionej, lekarz nie ma potrzeby obawiać się takich wypadków, gdyż ilość wody utlenionej, która może być wchłonięta nie tylko nie wpłynie na stan ogólny, albowiem nie truje, lecz natychmiast ulegnie rozkładowi na wodę i tlen gazowy, wiemy bowiem, że włóknik rozkład ten wywołuje katalitycznie. Ponieważ wreszcie woda utleniona nie posiada zapachu swoistego, jak np. karbol lub jodoform, a ujawnia w znaczniejszej mierze zdolność usuwania przykrej woni, i nie plami, więc pod względem zalet przewyższa nadmanganian, jodoform, tynkturę jodową i t. p.

Słowem woda utleniona jest środkiem antyseptycznym bardzo silnym a jednocześnie nieszkodliwym, którego stosowanie można powierzyć każdej osobie, jeżeli tylko stopień stężenia nie przekracza 10 — 12 objętości (objętość tlenu, który może być otrzymany, przewyższa 10 — 12 razy objętość samego roztworu).

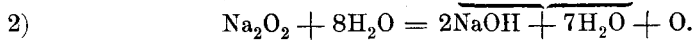
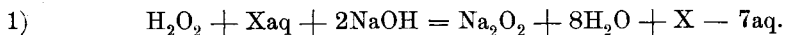
Łatwo zauważymy, że handlowy dwutlenek wodoru, otrzymywany przez działanie kwasu solnego lub siarkowego na dwutlenek baru, zawiera często pewne ilości trujących soli barowych i zawsze dość znaczną ilość wolnego kwasu siarkowego. W rzeczy samej, stosując wodę utlenioną, zawierającą kwas siarkowy lub fosforowy wolny, wywołujemy co następuje: woda skutkiem podniesionej temperatury ciała szybko paruje a kwas ulegając stopniowemu stężeniu, zaczyna niszcząco działać na tkanki, przyczem powstaje trudny do wyleczenia rodzaj ekzemy. Ażeby choć w części zapobiedz takim wypadkom otrzymuje się tak zwaną wodę utlenioną lekarską, która zawiera znacznie mniej kwasu i wcale nie zawiera soli barowych; sposób przygotowania takiej wody zasadza się na znacznej rozpuszczalności dwutlenku wodoru w eterze, wystarcza więc wodę utlenioną handlową wstrząsać z eterem, do którego jednak przechodzi i część kwasu. Litry wody utlenionej handlowej zawiera 4 g kwasu i więcej, gdy w wodzie lekarskiej ilość kwasu nie przekracza 1 g.

Od niedawna fabryka Mercka w Darmstadzie otrzymuje wodę utlenioną przez destylację w próżni, co umożliwiło otrzymywanie przetworów zupełnie pozbawionych kwasu.

Woda utleniona otrzymywana przez destylację jest bardzo stężona, ujawnia średnio miano 100 objętości, należy więc, ażeby móc ją przechowywać (im bardziej roztwory jej są stężone, tem mniej są trwałe) uciekać się do pewnych właściwych sposobów. Woda utleniona jest niezwykle czuła na działanie alkaliów, w obecności bo-



wiem ługu potażowego lub sodowego tworzą się wodziany nadtlenczków potasowców, szczególnie łatwo ulegające rozkładowi według.



Oczywiście uwolniony wodzian sodowy powtórnie łączy się z wodą utlenioną i t. d., aż ostatecznie cała woda utleniona ulegnie rozkładowi. Naczynia szklane, w których przechowuje się lub przewozi wodę utlenioną, pod wpływem hydrolizującym wody zostają częściowo rozpuszczone, poczem woda taka może zawierać nieznaczne ilości wolnego ługu, który działając jak wyżej t. j. katalitycznie, może z czasem wywołać całkowity rozkład wody utlenionej. Właśnie w celu zapobieżenia temu dodaje się cokolwiek wolnego kwasu siarkowego, ażeby zobojętnić już naprzód mogącą powstać zasadę.

Fabryka Mercka, otrzymuje stężoną wodę utlenioną przez destylację w próżni, poczem wodę taką (100 obj.) w ilościach od 25 do 200 g rozsyła we flakonach wylanych wewnątrz dość grubą warstwą parafiny. Rozcieńczając wodę taką do 10 obj. otrzymuje się roztwór, dający się przechowywać bez porównania lepiej, aniżeli zwykła woda utleniona handlowa o tem samym mianie. Powyższych niedogodności, jak trudność przechowywania, obecność wolnego kwasu (za wyjątkiem przetworów Mercka), niebezpieczeństwo podczas przewozu, zagrażające wybuchem skutkiem wzrastającej prężności wydzielającego się tlenu, wreszcie zmienność miana, nie posiada sposób otrzymywania wody utlenionej, wynaleziony przez G. F. Jauberta. Pracując od blisko dziesięciu lat nad naturą nadtlenczków, badacz ten otrzymał i zastosował nowy i ciekawy związek: nadboran sodowy. Działając kwasem borowym na wodzian nadtlencku baru otrzymujemy związek, któremu Etard przypisał wzór $\text{B}_2\text{O}_3\text{Ba} + 3\text{H}_2\text{O}$. Jaubert, działając w podobny sposób kwasem borowym na nadtlenek sodowy, otrzymuje mieszaninę dwu soli, przyczem jedna, którą nazywa nadboraksem, ma posiadać wzór $\text{B}_4\text{O}_8\text{Na}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$, gdy drugiej właściwemu nadboranowi sodowemu przypisuje wzór $\text{BO}_3\text{Na} + 4\text{H}_2\text{O}$. Jaubert miesza 248 g kwasu borowego z 78 g nadtlencku sodu, poczem jednorodną tę mieszaninę wysypuje potrosze do 2 l zimnej wody, wówczas rozpuszcza się wszystko i dopiero po pewnym czasie zaczyna się krystalizacja nowo powstałej a trudno rozpuszczalnej soli, którą wypada jedynie odsączyć i wysuszyć. Wydajność około 90 %.

Jeżeli odsączoną sól, która według Jauberta składa się wyłącznie z nadboraksu, poddamy powtórnej krystalizacyi, wtedy osadzające się z początku kryształy zawierają nie 4,17 % czynnego tlenu, jak tego wymaga wzór $\text{B}_4\text{O}_8\text{Na}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$, lecz więcej niż 10 %, a w końcu osiadają kryształy nie zawierające wcale tlenu czynnego. Otóż tę sól, która ujawnia tak znaczną zawartość tlenu czynnego, Jaubert nazywa nadboranem sodowym i przypisuje jej wzór powyższy. Rozpuszczalność nadboranu sodowego jest dość znaczna: 1 l wody w t. 15° rozpuszcza 25 g soli. Roztwór tej soli posiada odczyn alkaliczny, zależny od powstającego boranu sodowego; lecz co najważniejsza, roztwór ten ujawnia wszelkie cechy wody utlenionej bez dodania kwasu. Stężony roztwór nadboranu sodu w temp. pokojowej ma miano 2 obj., w 35° miano nasyconego roztworu wynosi 5 objętości. Niektóre sole, jak siarczan magnezowy, zwiększają rozpuszczalność nadboranu w znacznym stopniu; w takich warunkach otrzymać łatwo roztwory o mianie 8—12 obj. Nierównie jednak bardziej stężone roztwory dają się otrzymać za dodaniem kwasów. Za pomocą kwasu winnego lub cytrynowego można osiągnąć 12, 15 i 20, do celów zaś przemysłowych używa się kwasu siarkowego, który pozwala otrzymać miano 30 obj. i więcej. Trwałość roztworów nadboranu sodowego jest zależna od używanych kwasów oraz ich ilości; jednakże roztwory, do których nie dodano kwasu ulegają wkrótce rozkładowi, przyczem tracąc swój tlen czyn-



ny całkowicie, przechodzą w metaboran i dwuboran sodowy. Ostatecznie więc nadboran sodowy, jako związek pierwotny do otrzymywania wody utlenionej, posiada następujące według Jauberta zalety: 1) daje się łatwo przechowywać nawet stojąc na powietrzu w otwartych naczyniach, 2) daje wodę utlenioną w chwili powstawania w ośrodku alkalicznym, 3) daje się dogodnie przewozić, 4) jest ze względu na ograniczone stężenie w zwykłych warunkach (2—3 obj.) środkiem najzupełniej bezpiecznym i wreszcie 5) jako środek antyseptyczny może być użyty także w proszku, co w pewnych przypadkach może być nadzwyczaj dogodnym.

(F. G. Jaubert. *Revue générale de chimie pure et appliquée* 7. 8. 163).

Em.

Wykrycie jodoformu.

Podręczniki chemii sądowej podają przeważnie jedną tylko metodę wykrycia jodoformu w trupach, która polega na oddestylowaniu z parą wodną wszystkich produktów lotnych. Śród tych ostatnich znajdować się musi jodoform, jeżeli tylko związek ten skutkiem jakichś procesów, zachodzących w ciele martwym, nie uległ utlenieniu, dając kwas jodowy. Destylat, zawierający jodoform, ekstrahowano według rady Lustgartena eterem, a po odpędzeniu tego rozpuszczalnika dodawano do pozostałości fenolatu sodu. Skutkiem tego następowało różowe zabarwienie. Metoda ta, nawet dość czuła, posiada jednak tę poważną niedogodność, że również może służyć do wykrycia bromoformu lub chloroformu, ponieważ i te związki dają z fenolatem różowe zabarwienie. Wobec tego Stortenbeker proponuje inny sposób, twierdząc, że jodoform z powodu swego zapachu, barwy i postaci krystalicznej, zupełnie wyraźnej, posiada bardzo wystarczającą ilość cech charakterystycznych, aby wykrywać i określać go w jego własnej postaci, a nie drogą reakcyj chemicznych. Sposób Stortenbekera polega na mikroskopowym badaniu otrzymanego w wodnym destylacie jodoformu. Jeżeli ilość jodoformu jest tak znaczną, że związek może być dostrzeżony gołym okiem, należy tylko wyjąć kryształki pręcikiem na szkiełko, rozpuścić w lodowatym kw. octowym i odparować ten rozpuszczalnik częściowo; wówczas nie trudno rozpoznać przez mikroskop charakterystycznie żółtawe kryształki jodoformu. Metoda ta nie zawodzi nawet wtedy, jeżeli próba zawiera 3 mg jodoformu. Ponieważ wtedy nie można dostrzedz jodoformu w destylacie, należy więc wyciągnąć go stamtąd eterem, eter odpędzić i badać pozostałość w sposób powyższy. Dawniejsze metody radziły oddestylować jodoform ze słabo alkalicznego środowiska w celu zatrzymania kwasów lotnych, St. twierdzi jednak, że lepiej jest destylować roztwór słabo kwaśny, a w destylacie zobojętnić ostrożnie kwasy lotne.

(Rec. trav. chim. Pays—Bas XXIV 1905. str. 66. Stortenbeker). *Fr. Zn.*

Oczyszczanie pirydyny.

Najczystsze nawet gatunki pirydyny wytwarzanej w przemyśle chemicznym, zawierają zazwyczaj domieszkę homologonów tej zasady a nadewszystko dość znaczną ilość amoniaku, który podczas mianowania roztworów pirydynowych (kwasami w obecności heliantyny) bywa przyczyną częstokrotnych poważnych omyłek. Najtrudniejszym zadaniem jest usunięcie amoniaku, ponieważ ani przez frakcyonowanie ani przez pozostawienie pirydyny w próżni nad kwasem siarkowym nie można osiągnąć pożądanego celu: w pierwszym wypadku amoniak destyluje się jednocześnie z pirydyną, w drugim pirydyna z taką łatwością jak i amoniak, ulatnia się i łączy z kw. siarkowym. Barthe sprobował wobec tego usunąć amoniak przez działanie podboru sodu na wodny roztwór pirydyny. Próba ta nie dała jednak należytego rezultatu: pirydyna uległa tu też jakiejś zmianie, której autor jeszcze nie wyświetlił. Wówczas Barthe zastosował następującą metodę, która okazała się zupełnie skuteczną. Do rozcieńczonej wodą pirydyny ($\frac{1}{2}$ cm³ wody na 20 cm³ pirydyny) dodawał on nadmiaru kwaśnego fosforanu magnezu MgHCO₄, który otrzymywał przez zmieszanie stężonych gorących roz-



tworów Na_2HPO_4 i MgSO_4 . Przez kilkakrotne klócenie pirydyny z krystaliczną solą MgHPO_4 udało się autorowi usunąć amoniak w postaci $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$; pirydyna odfiltrowana wrzała w $116 - 118^\circ$ i nie zawierała już ani śladu amoniaku. Następnie Barthe przekonał się, że podana metoda preparowania soli $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$ może być zastosowana do wytwarzania podwójnych soli nie tylko z amoniakiem, lecz i z tłuszczowymi aminami, np. NH_2CH_3 . Jednocześnie więc dają się na tej drodze usunąć z pirydyny i ewentualnie znajdujące się tam aminy szeregu alifatycznego. Czysto zupełnie pirydyna z MgHPO_4 nie reaguje.

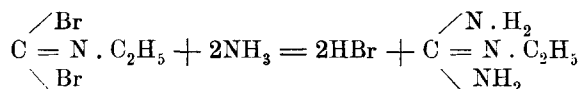
Posiadając zupełnie czystą pirydynę Barthe przekonał się, że przypisywana zaawczaj tej zasadzie zdolność barwienia lakmusa na niebiesko w rzeczywistości przypada amoniakowi. Czysta pirydyna daje ze wspomnianym barwnikiem niewyraźne zabarwienie koloru winnego, dopiero po dodaniu kilku kropel amoniaku występuje charakterystyczne zabarwienie niebieskie. Wobec tego lakmus może być uważany jako odczynnik wskazujący obecność amoniaku w pirydynie.

(Bul. Soc. chim. XXXIII. 659).

Fr. Zn.

Działanie aniliny na dwubromek izocyjanianu etylu.

H. Guillemard wykazał, że przez działanie amoniaku na dwubromek izocyjanianu etylu powstaje guanidyna podstawiona:



reakcja przebiega zupełnie analogicznie w razie zastosowania aniliny, lub jakiegokolwiek drugo lub — pierwszorzędowej zasady. Anilina tworzy z dwubromkiem izocyjanianu

ny etylu dwufenyloetyloguanidynę symetryczną $\begin{array}{c} \diagup \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C} = \text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$, która reaguje z CS_2 ,

dając olejek gorczycowy $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NCS}$ i dwufenylotiomocznik $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Stąd wypływa budowa guanidyny podstawionej. Pod wpływem wody, lub roztworu K_2CO_3 następuje rozpad cząsteczki trójpodstawionej guanidyny na dwufenylomocznik, etylamin, anilinę i bezwodnik węglowy. Dwa ostatnie produkty powstają wskutek hydrolizy dwufenylomocznika.

(Bul. Soc. chim. XXXIII. 652).

Fr. Zn.

Stanowisko Milicera w chemii polskiej.

Wobec znanego u nas niewyrobień opinii i niedbalstwa prawdziwego, z jakim przywykliśmy traktować sprawy, nie obchodzące nas bezpośrednio, trudno bywa nie raz wyrobić sobie właściwe pojęcie o znaczeniu i działalności takich nawet ludzi, którzy przez czas dłuższy byli na oczach ogółu i o których mówiono często i dużo. Ten stan rzeczy ujawnił się w sposób jaskrawy we wzmiankach dziennikarskich o zasługach niedawno zmarłego ś. p. Napoleona Milicera. Uczyniono z niego pioniera nauki czystej i płodnego pisarza, który swem piórem zasilał wszelkie wydawnictwa naukowe, gdy w rzeczywistości Milicer nie ogłosił ani jednego spostrzeżenia oryginalnego, a do pisania miał wprost niechęć czy uprzedzenie. Znając go bliżej przez lat przeszło



trzydzieści, wielokrotnie miewałem sposobność sprawdzić, że propozycje pracy autorskiej były dla Milicera wprost niemiłe; z właściwą sobie uprzejmością i wykwinnym dowcipem pozbywał się najbardziej nawet natarczywych wydawców i redaktorów, i jeżeli w kilku wydawnictwach zbiorowych albo peryodycznych znajdzie się razem może do dziesięciu drobnych rzeczy jego pióra, to dowód szczególnie łaskawego usposobienia dla owych wydawnictw, albo przelotnego, chwilowego może kaprysu.

Znaczenie Milicera w historii rozwoju chemii u nas, pomimo braku po nim puścizny piśmienniczej, jest bardzo wielkie i nie może być zapomniane. Żeby to znaczenie uczynić zrozumiałem dla współczesnego pokolenia chemików polaków, musimy się cofnąć wstecz i przypomnieć dzieje dawno przebrzmiałe. Pierwsza u nas pracownia chemiczna uniwersytecka w okresie po-Lavoisierowskim powstała w Wilnie w 1797 r. i była wzorowana przeważnie na przykładach angielskich. Utworzył ją Śniadecki i przeznaczył do przygotowywania przede wszystkim doświadczeń wykładowych, a także do użytku własnego i wyjątkowych osób, ze składu uniwersytetu i z poza niego, które pragnęły sprawdzić doświadczalnie jakiś pomysł, albo zapoznać się z szybko podówczas mnożącymi się zjawiskami i ciałami chemicznymi. Że w tej pracowni robota chemiczna szła, i to niepomalu, o tem wiemy częściowo z ogłoszonych drukiem sprawozdań samego Śniadeckiego, a więcej jeszcze ze wzmianek okolicznościowych najruchliwszego chemika wileńskiego, Fonberga, i innych uczonych współczesnych. Nie więcej szczegółów mamy o pracowni uniwersytetu królewskiego w Warszawie, otwartej w r. 1818 pod kierunkiem Kitajewskiego. Oprócz paru analiz, wykonanych w tej pracowni przez Kitajewskiego, literatura nie notuje żadnych o niej wspomnień, z ustnej zaś tradycji słyszałam od ś. p. Szokalskiego, że od słuchaczy, pragnących odznaczeń egzaminowych, Kitajewski wymagał, żeby „ćwiczili się“ w laboratorium. Ćwiczenie więc owo nie tylko nie było obowiązkowe, ale nawet nie dla wszystkich dostępne, a na czem polegało — profesor Szokalski już nie pamiętał.

Po zamknięciu szkół polskich w r. 1832 w ciągu całych lat trzydziestu kraj nasz musiał się obchodzić bez nauczania wyższego wogóle, więc także i bez nauczania chemii. Prawda, że Bełza i Zdżitowiecki w instytucie marymonckim, a Pankiewicz, Łoś i Jurkiewicz w gimnazjum realnem byli znakomitymi nauczycielami, a zasługi ich na tem polu czekają jeszcze na podniesienie i uznanie, ale ludzi tych krępowały ciasne programy szkolne i niewypowiedziany brak środków materyalnych.

Dopiero w 1862 roku zaświtała nowa jutrzienka życia naukowego. Utworzony w tym roku w Warszawie uniwersytet polski odrazu stanął na gruncie nowej nauki europejskiej. Mniej lub więcej szczęśliwie udało mu się pokonać olbrzymie trudności jakie towarzyszyć musiały pierwszym krokom na niwie tak doszczętnie wyjałowionej, a już pod względem katedry chemicznej, powiedzieć można, w niespodziewanie pomyslnych znalazł się okolicznościach. Nie tutaj miejsce na wysławianie zdolności, umiejętności organizacyjnej i dobrej woli naczelnego przedstawiciela chemii w Szkole Głównej, Natansona, zaznaczyć jednak wypada, że jako wychowawiec uniwersytetu dorpuckiego, miał przed oczami doskonale wzory, które umiejętnie przyszczeptał na grunt warszawski i zastosowywał do warunków miejscowych. Pod jego też kierunkiem powstało pierwsze u nas na sposób ogólnie europejski urządzone laboratorium chemiczne ze znaczeniem prawdziwej szkoły chemii.

Laboratorium chemiczne Szkoły Głównej zatętniało życiem od chwili, kiedy w niem stanął do pracy Napoleon Milicer. Jako najbliższy uczeń Bunsena, przejął on od tego nieporównanego mistrza wszystkie metody badania, tak różne od metod przedtem znanych i, powiedzmy, tak bardzo nie dla wszystkich dostępne. W rzeczy samej; istnieje w chemii znaczna liczba przyrządów ścisłych, znanych pod imieniem Bunsenowskich, które z zupełną słuszością uchodzą za szczyt precyzji naukowej. Odnaczają się one jedną wspólną cechą: skład i postać przyrządu są zredukowane do naj-



prostszych i najmniej licznych części składowych. Jakaś epruwetka, rurka, skala, jaknajmniej szkła i metalu. Ale braki te muszą być zastąpione przez nadzwyczajne wyrobienie ręki i oka badacza, który używa przyrządu, przez jego wprost pedantyczną ścisłość w zachowaniu warunków doświadczenia i bystrą spostrzegawczość w śledzeniu jego przebiegu. Każdy chemik, który lat parę pracował w laboratorium, potrafi sam zrobić prawie każdy przyrząd Bunsena, ale bynajmniej nie każdy potrafi należycie wykonać doświadczenie z takim przyrządem. Umiejętność posługiwania się eudyometrem lub kalorymetrem Bunsena—to dowód wysokiego wyrobienia eksperymentalnego. Otóż te wymagania od pracującego w laboratorium heidelberskiem były stosowane nie tylko do oryginalnych metod Bunsena, ale i do wszystkich bez wyjątku robót chemicznych. One to, przeniesione przez Milicera do Warszawy, zwłaszcza od czasu kiedy został asystentem, nadały chemikom ze Szkoły Głównej, pewne piętno swoiste, stanowiąc początki tych odznak szczególnych, któremi wyróżniać się miała przyszła szkoła polska chemii.

Ta zewnętrzna strona doświadczalna opierała się u Milicera na niesłuchanie gruntownem i głębokiem przygotowaniu naukowem. Jego znajomość nauk fizycznych i matematycznych dawała mu stanowisko wyjątkowe pomiędzy chemikami, z nim współczesnemi, a właściwości umysłu: bystrość i przenikliwość w połączeniu z nadzwyczajną pamięcią i darem wymowy sprawiały, że był on materiałem na doskonałego profesora uniwersyteckiego. Materiału tego, niestety, ciężkie okoliczności nie pozwoliły wyzyskać narodowi i Milicer zeszedł do grobu jako człowiek, który, pomimo najusilniejszych chęci, mniej dał swemu społeczeństwu, aniżeli dać mógł i pragnął, jakkolwiek aż do ostatnich godzin życia pozostawał przy umiłowanej przez siebie nauce.

Br. Znatowicz.

Wiadomości bieżące.

Pokłady rudy żelaznej w Rosyji południowej. Projektowane cło wywozowe rudy żelaznej w Szwecyi ostatecznie nie zostało zatwierdzone przez parlament szwedzki. Niemniej jednak odbiorcy niemieccy, nie będąc zupełnie pewni dalszych dostaw rudy szwedzkiej, rozpoczęli badania pokładów rudy żelaznej w południowej Rosyji, a mianowicie w okolicach Krzywego Rogu, która w zupełności może zastępować rudę szwedzką. Pokłady rudy tej obliczono mylnie na 5263 miliardy pudów, która to ilość w razie odpowiedniej eksploatacyi wyczerpałaby się w ciągu 20-u lat zupełnie. To też biuro statystyczne przemysłowców górniczych w Rosyji południowej nadesłało sprostowanie, w którym zaznacza, że podana liczba 5263 miliardów pudów odnosi się tylko do znajdującego się obecnie w eksploatacyi obszaru 122 dziesięcin, stanowiącego zaledwie 150-ą część całej przestrzeni. Stwierdzono również pokłady kwarcytu żelaznego z zawartością żelaza 30% i więcej w odległości 125 wiorst na północ, mianowicie w okolicach Krzemieńczuga. Pokłady te, które prawdopodobnie ciągnąć się muszą i na południe,

dowodzą obfitości rudy żelaznej w zagłębiu krzyworońskim. Dostawa rudy południowo-rosyjskiej zagranicę wzrasta z roku na rok. I tak np. w r. 1902 wywieziono na Śląsk Pruski 20 000 t, a w r. 1904 wywóz dosięgnął 175 000 t.

Konkurencja jedwabiu sztucznego, którego produkcya ciągle wzrasta, wywołała energiczny protest ze strony fabrykantów jedwabiu prawdziwego. Szczególnie energiczne stanowisko w tej sprawie zajęła „Silk Association of America“, która w sprawozdaniu swem za ostatni rok zaznacza, że obecnie na rynkach znajduje się rocznie około 4 mil. kg jedwabiu sztucznego. W dalszym ciągu sprawozdanie zarzuca jedwabiu sztuczemu zbyt łatwą zapalność i domaga się, by produkt ten wogóle nie nosił nazwy jedwabiu sztucznego, ponieważ to staje się często przyczyną identyfikowania tego produktu z jedwabiem pochodzenia zwierzęcego. Również i fabrykanci prawdziwego jedwabiu w północnych Włoszech i Francyi popierają te zarzuty, nadmienając jeszcze przytem, że wytwórczość jedwabiu sztucznego spowodowała zniżkę cen odpadków jedwabnych



o 50%. Proponują oni, by jedwab sztuczny, stosownie do jego pochodzenia, nazywano celuloinem lub celuloitem. W Niemczech, gdzie produkcyja jedwabiu sztucznego dosięgła olbrzymich rozmiarów, uważają wszystkie te obawy za przesadne, ponieważ jedwab sztuczny, jako nie nadający się do wyrobu tkanin, lecz znajdujący ze względu na swój połysk zastosowanie jedynie do wyrobu wstążek i pasmanterii, nie może stać się tak poważnym współzawodnikiem dla jedwabiu prawdziwego

Dochody fabryk. Fabryka nasycania drewna według sposobu J. Rüttgerta w gub. czernichowskiej zakończyła r. 1903/4 (5-ty rok oper.) dochodem 39479 rb. Dywidenda 0. Kapitał akc. 500000 rb.

Tow. rosyjskie handlu cementem w Petersburgu straciło w 1904 r. (1 rok oper.) 27396 rb. Kap. akc. 250000 rb.

Cukrownie w 1903/4 r.: „Sob“ dała dochodu 71133 rb., kap. akc. 300000 rubli. „Stara Sieniawa“, dochód 51774 rb., dywidenda 0, kapitał akc. 600000 rb. „Chodorkowska“, dywidenda 20%. Kapitał akcyjny 1 mil. rb.

Browar „Chmiel“ w r. 1903/4 (6-ty rok oper.) stracił 7067 rb. Kapitał zakładowy 500000 rb.

Fabryka cementu „Łazy“ osiągnęła w roku 1904 dochodu 13266 rb., który prawie w całości poszedł na kapitał amortyzacyjny. Dywidendy nie dano. Kapitał zakładowy 562500 rb.

Tow. naftowe Bibi-Ejbackie w 1904 r. (5 r. oper.) dało dochodu 512391 rb. Dywidenda 12%. Kap. akc. 2500000 rb.

Francusko-rosyjskie tow. górnicze z zarządem w Warszawie przyniosło w 1904 r. dochodu 346681 rb., który w znacznej części przeznaczono na kapitał amortyzacyjny. Dywidendy nie udzielono. Kapitał akcyjny 2250000 rb., amortyzacyjny 907607 rubli i zapasowy 43515 rb.

Tow. akc. fabryki chemicznej „Radocha“ w Sosnowcu przyniosło w 1904 roku (8 rok oper.) dochodu 71951 rb. Dywidenda 6%. Kapitał akc. 700000 rb., amortyzacyjny 308297 rb. i zapasowy 22453 rb.

Fabryka wyrobów jutowych i konopnych, dawniej B-cia Goldstein, Oderfeld i Oppenheim w Częstochowie miała w roku 1904 (6 r. oper.) dochodu 195790 rb. Dywidenda 2,5%. Kap. akc. 1600000 rb., obligacyjny 429624 rb. i amortyzacyjny 181829 rb.

Fabryka żelazna K. Rudzki i S-ka zakończyła r. 1903/4 (11 r. oper.) dochodem 206297 rb. Dywidenda 10,25%. Kapitał akc. 1500000 rb., amortyzac. 515241 rb. i zapasowy 359131 rb.

Tow. kieleckie przemysłu górniczego, hutniczego i leśnego przyniosło w 1904 r. (3 r. oper.) 15647 rb. dochodu. Dywidenda 2%. Kapitał akc. 800000 rb.

Czarnomorska fabryka cementu z zarządem w Rewlu i fabrykami w Noworossysku i Lisiczańsku zamknęła r. 1904 dochodem 72885 rb., który łącznie z pozostałością 275801 rb. z dochodu za rok zeszyły przeznaczono między innemi na dywidendę 8%. Kapitał zakładowy 2100000 rubli i obligacyjny 178000 rb.

Rosyjska fabryka benzolu i aniliny w Moskwie straciła w 1904 r. 27579 rb.; strata w roku zeszłym równała się rubli 38626. Kapitał akc. 369250 rb.

Fabryka produktów chemicznych i olejarnia w Odesie przyniosła w 1903/4 r. (8 rok oper.) dochodu 174152 fr. Dywidenda 3%. Kapitał akc. 3200000 fr. i obligacyjny 1178000 fr.

Rafinerya odeska w 1903/4 r. straciła 83290 fr., straty w 3 latach ubiegłych wyniosły sumę 592207 rb. Kapitał akcyjny 1500000 rb. Cukrownia ołymska wyzna-
czyła w 1904 r. dywidendę 8%.

TREŚĆ: O działaniu jodowodoru na chinony w obecności kwasu octowego, p. K. Łagodzińskiego. — O wpływie czynnych grup atomowych włókna na jego zabarwienie się, p. L. E. — Otrzymywanie celulozy ze słomy sposobem siarczynowym, p. L. E. — Dział patentowy. — Przegląd literatury chemicznej. — Stanowisko Milicera w chemii polskiej, p. Br. Znatowicza. — Wiadomości bieżące.

Wydawca J. Leski

Redaktor Br. Znatowicz

