

CHEMIK POLSKI

CZASOPISMO

POŚWIĘCONE WSZYSTKIM GAŁĘZIOM CHEMII
TEORETYCZNEJ I STOSOWANEJ

Nr 33.

13 sierpnia (31 lipca) 1902 r.

Rok II

O budowie i syntezie atropiny.

Podał dr. A. J. Goldsobel.

I.

Atropina, alkaloid, znajdujący się w jagodach wilczych, czyli belladonie (*Atropa Belladonna*), i w bieluniu (*Datura stramonium*), wskutek swego rozszerzającego działania na źrenicę stosowany w medycynie, już od roku 1832 ¹⁾ uważany jest jako odrębny związek chemiczny. Poznanie jego składu zawdzięczamy Liebigowi ²⁾, który, posiłkując się ówczesnymi ciężarami atomowymi, przedstawił wielkość cząsteczki jako $C_{34}H_{46}N_2O_3$. Późniejsi badacze potwierdzili niejednokrotnie analizę Liebiga; obecnie wyrażamy jej rezultat wzorem $C_{17}H_{23}NO_3$.

W roku 1863 poznano ³⁾, że atropina pod wpływem czynników hydrolizujących (wodzianów baru i sodu lub kwasu solnego) rozkłada się na dwie swoje składowe części: kwas tropowy, $C_9H_{10}O_3$ i zasadę stałą, krystaliczną, tropinę $C_8H_{15}NO$. Pierwsza ta reakcja, wykonana z atropiną, wykazała jej charakter estrowy i umożliwiła nawet Ladenburgowi ⁴⁾, już w r. 1879, otrzymanie syntetyczne atropiny przez dłuższe traktowanie rozcieńczonym kwasem solnym na ciepło soli, jaką tworzy kwas tropowy z tropiną. Była to pierwsza, choć częściowa tylko, synteza naturalnego alkaloidu, wykonana przed poznaniem jego budowy.

Kwas tropowy poznano wprawdzie w krótkim czasie po jego odkryciu ⁵⁾ na zasadzie zbadania kwasu atropowego, $C_9H_9O_2$, który powstaje pod działaniem wody barytowej na atropinę i różni się od niego tem, że zawiera o jedną cząsteczkę wody mniej.

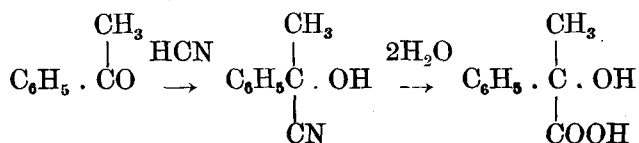
¹⁾ Mein. Journ. de Pharm. 20, 88; Ann. 6, 67; Geiger i Hesse. Ann. Chem. Pharm. 5, 43; 6, 44; 7, 269. ²⁾ Ann. Chem. Pharm. 6, 66 [1833]. ³⁾ Kraut, Ann. Chem. Pharm. 128, 133, 148; Lossen. Tamże 131, 138. ⁴⁾ Ber. 12, I, 941; 13, 1, 104; Ann. 217, 78. ⁵⁾ Kraut l. c.



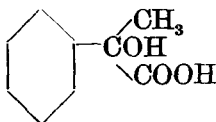
Kwas atropowy daje przez utlenienie kwas benzoesowy, a przez redukcję kwas hydroatropowy, $C_9H_{10}O_3$; zachowuje się więc podobnie do swego izomeronu, kwasu cynamonowego, dającego w tych warunkach również kwas benzoesowy i izomeron kwasu hydroatropowego. Z dwu, na zasadzie tego zachowania się, możliwych wzorów kwasu atropowego:



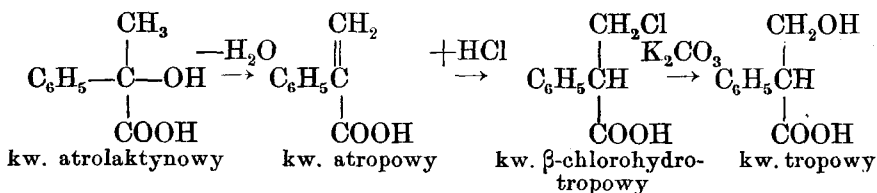
pierwszy odpowiada innemu związkowi, a mianowicie kwasowi atrolaktynowemu, czego dowodzi zarówno synteza tegoż ¹⁾ z acetofenonu na drodze następujących przemian:



jak i pierwotne jego otrzymanie ²⁾ przez działanie sody na produkt bezpośredniego bromowania kwasu hydroatropowego lub przez utlenienie tego ostatniego ³⁾. Dla kwasu tropowego pozostaje więc wzór drugi:



Z łatwodostępnego kwasu atrolaktynowego otrzymano też jego izomeron, kwas tropowy, oddzielając naprzód jedną cząsteczkę wody, przyłączając jedną cząsteczkę kwasu solnego do powstałego kwasu atropowego i zastępując w utworzonym kwasie β -chlorohydroatropowym przez działanie sody chlor grupą hydroksylową:

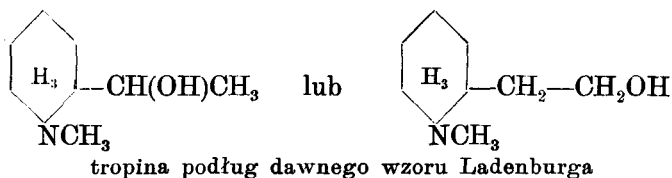


Budowa kwasu tropowego, składowej części kwasowej atropiny, została zatem względnie wcześniej poznana i przez syntezę potwierdzona. Inaczej rzecz się miała z tropiną, poznanie budowy której nabie-

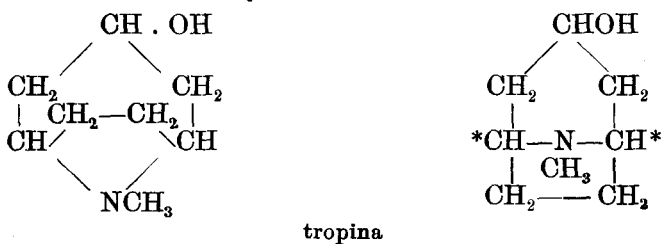
¹⁾ Spiegel. Ber. 14, 1352 [1881]. ²⁾ Fittig i Wurster Ann. Chem. Phar. 195, 145 [1879]. ³⁾ Ber. 13, 373 [1880]; Ann. Ch. Ph. 217, 74 [1883].



rało coraz to większej wagi ze względu na stwierdzone przez Einhorn¹⁾, Liebermana²⁾ bliskie jej pokrewieństwo z ekgoniną, składową częścią kokainy, a po części i z hygryną. Według wzoru Ladenburga³⁾, długo i wytrwale bronionego przez swego autora, a obecnie ostatecznie odrzuconego dla wzoru Willstättera, uważano tropinę za pochodną hydrogenizowaną n-metylopirydyny z łańcuchem bocznym z dwu atomów węgla:

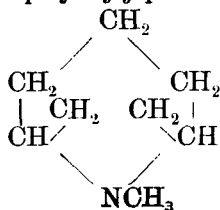


Zestawienie powyższego wzoru tropiny z jej wzorem ostatniej doby, dowiedzionym zarówno przez odbudowanie jak i syntezę, a stanowiącym owoc wytrwałej dwudziestoletniej pracy naprzód Merlinga⁴⁾, a później Willstättera⁵⁾, przekonywa o wielkiej zmianie w poglądach na budowę alkaloidów omawianych



Tropina jest więc jednocześnie pochodną n-metylopirydyny i n-metylopyrrolidyny o wspólnych 4 atomach węgla, jak również cykloheptanu, t. j. pierścienia złożonego z siedmiu w zupełności nasyconych wodorem atomów węgla⁶⁾,⁷⁾, z których dwa oznaczone gwiazdkami łączy między sobą grupa NCH₃.

¹⁾ Ber. 23, 1338. ²⁾ Ber. 23, 2518; 24, 606. ³⁾ Ann. 217, 115; Ber. 24, 1630. ⁴⁾ Ber. 14, 1829; 15, 288; 16, 1238; 24, 3108; 25, 3123; Ann. 216, 329. ⁵⁾ Ber. 29, 393, 936, 1575, 1636, 2216, 2228; 30, 731, 2679; 31, 1534, 1587, 2498; 32, 1290, 1635; 33, 359—416, 1369, 1636; 34, 129—144. ⁶⁾ Por. wzór cynchoniny. Chemik Polski, t. II, str. 650. ⁷⁾ Za macierzysty związek tropiny i jej pochodnych uważać można ciało o wzorze następującym



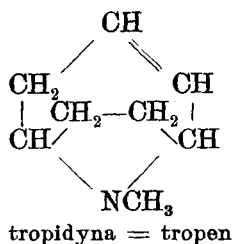
które Willstätter nazywa tropanem. Od nazwy tej wyprowadza nomenklaturę tego działu związków i tak np. tropina = tropanol.



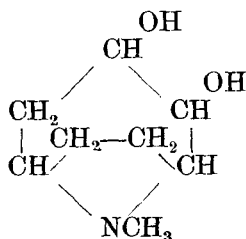
Oto pokrótce dowody obecności każdej z grup powyższego wzoru:

1) Już od czasu pierwszych badań nad hydrolizą tropiny wiadomem jest, że w cząsteczce jej znajduje się grupa hydroksylowa. Wchodzi ona w reakcję podczas łączenia się z kwasem tropowym i powstawania w ten sposób atropiny, jako też łączy się z innymi kwasami i tworzy tropeiny, związki pod względem fizyologicznym do atropiny podobne. Homotropina np., otrzymana z kwasu ortooksytoluyłowego, wywiera działanie mydriatyczne równie energiczne jak i tropina, lecz prędzej przemijające.

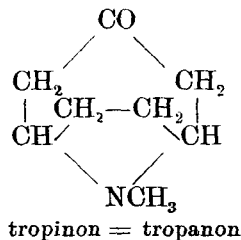
Innym dowodem obecności grupy hydroksylowej jest otrzymanie tropidyny, $C_8H_{13}N$,



z tropiny przez odszczepienie jednej cząsteczki wody pod działaniem kwasów solnego lub siarkowego w wysokiej temperaturze. Tropidyna nie zawiera tlenu i jest związkiem nienasyconym; jej podwójne wiązanie powstaje przez wystąpienie hydroksylowej grupy z wodorem przyległego atomu węgla. Pod wpływem nadmanganianu potasu przyłączają się do obu atomów węgla, podwójnie związanych, grupy hydroksylowe i powstaje dwuhydroksytropidyna=dwuhydroksytropan:

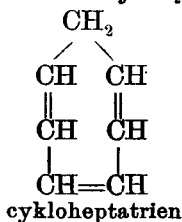


Trzecim dowodem istnienia grupy hydroksylowej, a zarazem jej charakteru trzeciorzędowego, jest otrzymanie tropinonu, $C_8H_{13}NO$,

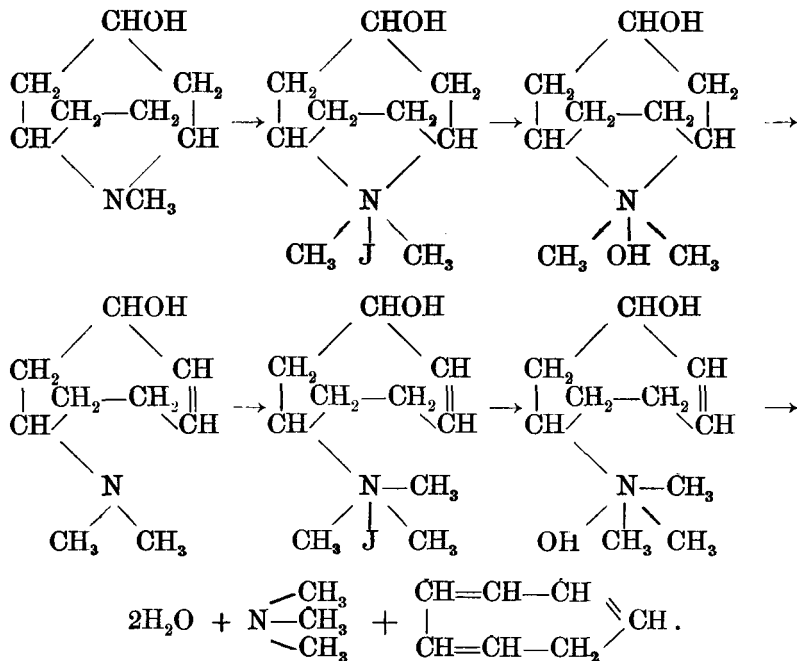


związku o wszystkich znamienych cechach ketonu, gdyż daje z hydroksylaminem oksym, z fenylohydrazyną hydrazon i t. p.

2) Tropina jest trzeciorzędową zasadą, ponieważ, po pierwsze, przez ogrzewanie z wapnem lub wodzianem baru daje metylamin i węglowodór, tropiliden, C_7H_8 ; po drugie, w reakcji Hoffmana (polegającej na stopniowym przyłączaniu chlorowcoalkilów, tworzeniu z otrzymanych zasad amonowych odpowiednich wodzianów przez działanie tlenku srebra i odszczepianiu w ostatniej fazie reakcji wody i trójmetylaminu), już w drugim stadyum przyłączania jodku metylu odszczepia się trójmetylamin i tworzy się węglowodór, C_7H_8 , tropiliden



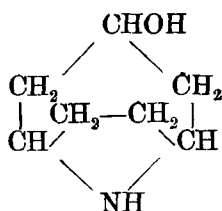
identyczny z powyżej wymienionym. Schemat omawianej reakcji:



Po trzecie, przez utlenienie tropiny nadmanganianem potasu w roztworze alkalicznym tworzy się drugorzędowa zasada tropigenina, $C_7H_{13}NO$ ¹⁾:

¹⁾ Merling. Ber. 15, 289; Ann. 216, 329.

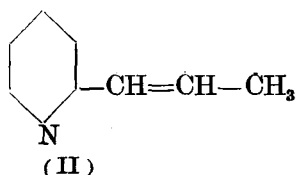
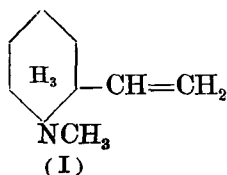




Tlen działa więc na grupę metylową. Utworzony związek przez metylowanie jodkiem metylu daje napowrót tropinę.

Poza tworzeniem się tropigeniny dostarczono jeszcze bezpośredniego dowodu obecności grupy metylowej, związanej z azotem, zapożyczając metody Herziga i Meyera.

3) Istnienie pierścienia piperidynowego wykazały Ladenburgowi następujące przemiany wspomnianej wyżej, nienasyconej tropidyny: z kwasem jodowodorowym daje ona produkt przyłączenia, ten ostatni przez redukcję—hydrotropidynę, $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}$, z której znów przez destylację jej chlorowodanu powstaje drugorzędowa zasada nasycona, norhydrotropidyna (podobnie jak z tropiny tropigenina). Gdy destylujemy sól norhydrotropidyny z pyłem cynkowym, powstaje α -etylopirydyna. Ważny ten bezspornie rezultat upoważnił w swoim czasie Ladenburga do postawienia podanego już poprzednio wzoru tropiny o jednym łańcuchu bocznym, który jednak pod wielu względami stał w sprzeczności z zachowaniem się jej samej (np. wobec utleniających środków, działających, jak wiemy, wpierw na grupę metylową, niż na łańcuch boczny) i jej pochodnych (np. tropidyna o wzorze (I), przy-



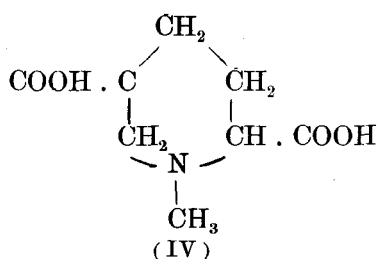
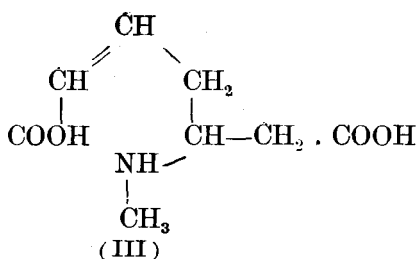
pominającym bardzo α -allilopirydynę (II), opiera się redukcji, podczas gdy ostatnia (II) daje z łatwością koniinę¹⁾ i t. p.).

4) Że w tropinie znajdują się dwa boczne łańcuchy, dowodzi otrzymanie z niej kwasu tropinowego, $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}_4$ ²⁾, przez utlenienie kwasem chromowym w roztworze kwasu siarkowego. Kwas tropinowy jest zarazem dwuzasadowym kwasem nasyconym i trzeciorzędową zasadą, nie może więc posiadać budowy (III), jaką mu w obronie swego wzoru tropiny przypisywał Ladenburg³⁾; natomiast duże prawdopodobieństwo przemawia za wzorem (IV) Merlinga:

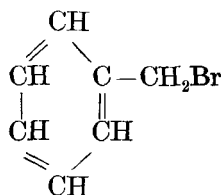
¹⁾ Zbadaną i syntetycznie otrzymaną przez Ladenburga. L. c. Liebermann. Ber. 24, 606.

²⁾ Merling Ber. 29, 421.

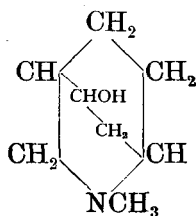
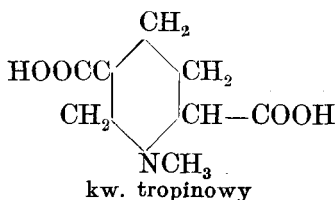
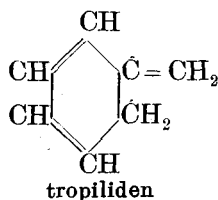




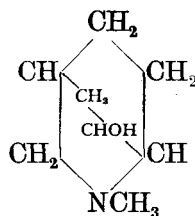
wyjaśniającym możliwość otrzymywania z pochodnych tropiny zarówno normalnego kwasu adypinowego ¹⁾, jak i pochodnych benzolu; tropiliden np. przyłącza jedną cząsteczkę bromowodoru i, ponownie ją oddając podczas ogrzewania, przechodzi w bromek benzylu:



Na podstawie tych danych Merling wystąpił z całą stanowczością przeciw wzorowi tropiny Ladenburga; przyjmując natomiast, że pierścień benzolowy nie tworzy się pod wpływem reakcji, lecz znajduje się już w jej cząsteczce, był zniewolony do postawienia następującego szeregu wzorów:



lub



tropina

We wzorach tych nowem jest złączenie wewnętrznym łańcuchem dwu atomów węgla piperydyny w położeniu peri, z utworzeniem kombinacji pierścieni hydrobenzolu i piperydyny o wspólnych 4 atomach węgla. Stały też one w zupełnej zgodzie z ogółem znanych wówczas faktów i znalazły niestrudzonych obrońców w osobie nietylko ich autora, lecz także Liebermana, Ciamiciana i Willstättera; ten ostatni,

¹⁾ Willstätter. Ber. 28, 2277, 3271.



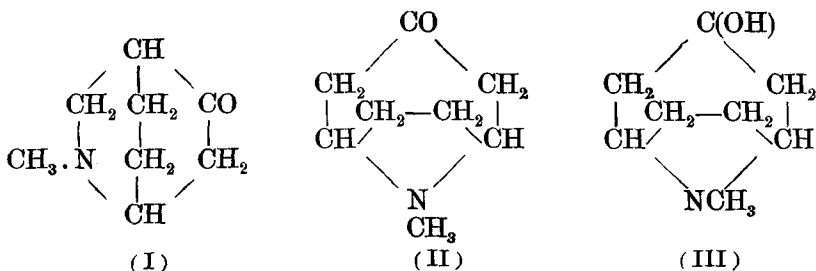
gromadząc z zapałem coraz większą ilość dowodów dla wzoru Merlinga, o którym się stale z wielkim szacunkiem wyraża, prawie przeciw swej woli stał się wreszcie jego rzeczowym przeciwnikiem, a to wskutek swego nowego, stanowiącego zwrot, odkrycia.

Było niem otrzymanie normalnego kwasu pimelinowego przez wyczerpujące metylowanie kwasu tropinowego, t. j. przez zastosowanie doń metody Hoffmana aż do odszczepienia trójmetylaminu i redukcję otrzymanego na tej drodze nienasyconego kwasu o dwu podwójnych wiązaniach. Ponieważ budowę kwasu pimelinowego wyrażamy zapomocą prostego łańcucha z siedmiu atomów węgla, więc i tropina musi zawierać ten sam łańcuch. Jest ona zatem pochodną cykloheptanu.

Inne odkrycie Willstättera, a mianowicie otrzymanie z tropiny tropinonu (ob. wyżej) i zbadanie dokładne reakcyi tego ketonu nie pozostawiło już żadnej wątpliwości co do rozmieszczenia atomów w cząsteczce tropiny.

Tropinon zachowuje się bowiem zupełnie tak, jak najprostszy symetryczny keton: aceton. Daje on wszelkie reakcyje, wymagające układu $\text{CH}_2\text{—CO—CH}_2$, jako to: z kwasem azotawym — dwunitrozowiązek, z aldehydem benzoosowym — związek dwubenzalowy, z chlorowodanem dwuazobenzolu — dwufenylohydrazyd, a z estrem kwasu szczawiowego odpowiedni jedno i dwuester. Wskutek tego nie może mu odpowiadać wzór Merlinga (I), w którym grupa CO jest tylko z jednej strony złączona z CH_2 .

Jedynym wzorem tropinonu, któryby czynił zadość powyższym danym i dozwalał na tworzenie się związków pirydynowych jest (II)



a przeto i ostatecznym wzorem dla tropiny podany na wstępie (III). Przedstawia on kombinację n-metylopiperidyny z n-metylopyrrolidyną, a nie z heksahydrobenzolem ¹⁾, jak to wyrażał wzór Merlinga.

Willstätter, jako bezpośredni dowód swego wzoru, otrzymał z ekgoniny ²⁾ (kwasu jednokarbonowego tropiny) suberon:

¹⁾ Tworzenie się związków benzolowych z tropiny jest procesem wtórnym: zamianą cykloheptanu. ²⁾ Ber. 31, 2498.



Kombinacja ekstraktu drzewa żółtego z związkami dwuazowemi.

Przez dr. Wł. Kiełbasińskiego.

Na początku roku 1888 Charles S. Bedford z Leeds (Anglia) uzyskał patent niemiecki 47274 na wytwarzanie barwników z wyciągu wodnego drzewa żółtego i połączeń dwuazowych. W patencie tym znajdujemy wzmiankę, że barwniki te można wytwarzać wprost na włóknie, pogrążając kilkakrotnie bawełnę kolejno w roztworze ekstraktu drzewa żółtego i związku dwuazowego.

Drzewo żółte zawiera morynę, której właściwie zawdzięcza zdolność łączenia się z związkami dwuazowemi. Dwuazobenzol daje w powyższych warunkach barwnik pomarańczowo żółty, dwuazoparanitrobenzol—żółto-bronзовый, a dwuazo- α -naftalin—bronзовый. Barwniki te wprowadziła do handlu fabryka badeńska pod nazwą fustyny patentowanej O i G, a wytwarzanie ich na włóknie bawełnianem zaproponowała fabryka hoechsteńska: Meister, Lucius i Brüning. Sposób postępowania jest następujący: bawełnę należy napoić roztworem ługowym ekstraktu drzewa żółtego, wysuszyć, przepuścić przez kąpiel dwuazową, wyprać i mydlić.

Przykład: 150 g ekstraktu drzewa żółtego 27° Bé, 50 g ługu sodowego 22° Bé, 800 cm³ wody.

Dwuazonaftalin z 25 g α -naftylaminu w 1 litrze kąpeli.

Barwniki w ten sposób wytworzone na włóknie pozostawiają jeszcze bardzo wiele do życzenia pod względem trwałości zarówno na światło jak i na pranie. Nadzwyczajną jednak trwałość nadać im można (szczególniej na światło), gdy towar, jak wyżej farbowany, po wysuszeniu zaprawimy roztworem soli miedziawej, żelazawej lub chromowej i zaparujemy w ciągu 2 minut w małym parowniku Mathera i Platta, wtedy bowiem wytwarzają się jeszcze odpowiednie laki, dzięki grupom lakotwórczym moryny, składowej części wytworzonego barwnika azowego, a prócz tego otrzymuje się odcień daleko pełniejszy i ciemniejszy. Próby towaru farbowanego nie zaprawionego pełzną na słońcu już po kilku dniach, a zaprawionego, szczególnie miedzią lub żelazem, wystawione na światło od 13 października 1901 r. do 16 czerwca 1902 r. prawie że wcale się nie zmieniły; farbowanie to zatem należy do rzędu najtrwalszych wogóle nam znanych.

Laboratorium Manufaktury Kuwajewskiej.

O najnowszych badaniach nad wpływem światła na niektóre związki organiczne.

Przez Jana Kazaka.

(Dokończenie.)

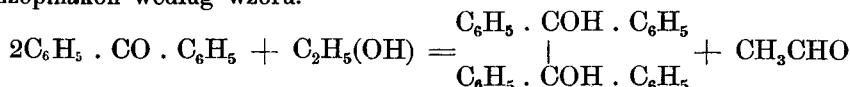
Aldehydy i ketony aromatyczne.

Wskutek dodatnich rezultatów, otrzymanych zapomocą chinonu, Ciamician i Silber zwrócili też uwagę i na inne ciała analogiczne, zawierające grupy karbonylowe. Z niektórymi aldehydami i ketonami aromatycznymi otrzymano rzeczywiście rezultaty dodatnie. Alkohole pod wpływem ich utleniały się na



aldehydy, same zaś ketony przechodziły w odpowiednie związki pinakonowe. Natomiast z ketonów tłuszczowych, aceton nie przechodził w pinakon, dawał tylko inne produkty, których bliżej dotąd nie zbadano.

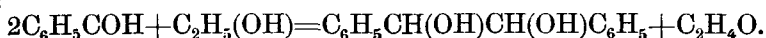
Działanie benzofenonu na alkohole zupełnie było podobne do działania chinonu. Utleniał on je na odpowiednie aldehydy, sam zaś ulegał redukcji na benzopinakon według wzoru:



Otrzymany benzopinakon posiadał punkt topliwości 185—187° C. i zgadzał się zupełnie z p. t. benzopinakonu, otrzymanego przez tych samych badaczy drogą redukcji benzofenonu zapomocą cynku i kwasu octowego. Oprócz alkoholów także wiele innych związków organicznych działało redukująco na benzofenon.

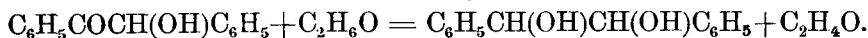
Tak samo acetofenon w roztworze alkoholowym przechodził na acetofenopinakon, lecz o wiele powolniej, niż benzofenon. Z plynu, uwolnionego przez destylację od alkoholu i aldehydu i zagęszczonego w próżni, wydzielił się acetofenopinakon w postaci krystalicznej, a jego p. t. wynosił 122° C. Acetofenopinakon, otrzymany przez Thörnera i Zinckego wskutek redukcji acetofenonu zapomocą amalgamatu sodowego, posiadał p. t. znacznie niższy, bo 107—108°. Być jednak może, że acetofenopinakon, otrzymany przez Thörnera, był stereoisomeryczną odmianą acetofenopinakonu, otrzymanego przez Ciamiciana.

Zachowanie się aldehydu benzoosowego, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$, względem alkoholu było podobne do poprzednio wymienionych ketonów, chociaż już bardziej skomplikowane. Otrzymano bowiem w tej reakcji oprócz hydrobenzoiny i izohydrobenzoiny także małe ilości estru kwasu benzoosowego i pewną ilość produktu zesmolonego, z którego w rezultacie udało się wydzielić ciało, przypominające hydrobenzoinę, ale różniące się od niej ciężarem cząsteczkowym cztery razy większym. Reakcja z aldehydem benzoosowym przebiega w następujący sposób:



Bezporównania słabsza reakcja zachodziła pod wpływem światła między aldehydem anyżowym, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)\text{CHO}$, a alkoholem; tylko w małej ilości utworzyła się tu hydroanizoina krystaliczna, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_4$, o p. t. 174°, zgodnym z rezultatem dawniej uzyskanym przez Samosadskiego ¹⁾.

Benzoina natomiast w roztworze alkoholowym redukowała się stosunkowo szybko. Oprócz wielkiej ilości produktu żywicznego otrzymano hydrobenzoinę i małe ilości kwasu benzoosowego. Reakcja zachodziła więc według równania:



Zachowanie się benzylu, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCOC}_6\text{H}_5$, w roztworze eterowym pod wpływem światła badano już dawniej; mianowicie Klinger ²⁾ spostrzegł, że benzyl zamieniał się na białe kryształy benzylobenzoiny $2\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}\cdot\text{COC}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5$, podczas gdy eter przechodził w aldehyd, a obok tego powstawały małe ilości kwasu benzylowego i benzoosowego.

Zachowanie się benzylu w roztworze alkoholowym badali Ciamician i Silber. Z początku otrzymano również biały osad benzylobenzoiny, która jednak

¹⁾ Beilstein, tom II, str. 1119.

²⁾ Ber. 19, 1864 [1886].



po pewnym czasie rozpuściła się z powrotem, a powstały roztwór przedstawiał skomplikowaną mieszaninę produktów, dotychczas bliżej niezbadanych.

Co do waniliny, $C_6H_3(CHO)(OCH_3)(OH)$, to zachowanie się tego aldehydu było zadziwiające. Nie tylko bowiem w alkoholu, lecz także w roztworach eterowym i acetonowym, wydzielala się dwuhydrowanilina, $(CHO)(CH_3O)(OH)C_6H_2 \cdot C_6H_2(OH)(OCH_3)(CHO)$, identyczna ze związkiem otrzymanym przez Tiemanna na skutek utleniania waniliny zapomocą chlorku żelazowego.

Reakcyje w roztworach eterowych.

Zachowanie się roztworów eterowych po wystawieniu na światło (np. benzylu i fenantrochinonu) badał już Klinger. Doświadczenia te nie należały do bezpiecznych, albowiem często nawet rurki grubościennie eksplodowały po kilku dniach insolacji. Udało mu się jednak skonstatować, że związki te ulegały redukcji: jeden na benzylobenzoinę, a drugi na fenantrohydrochinon, przy czem powstawał aldehyd octowy. Ten kierunek reakcyi przypisywał on zawartości wody w eterze. Że się w tej kwestyi nie mylił, to stwierdzili Ciamician i Silber doświadczeniami z eterem wilgotnym i z absolutnie bezwodnym. Zachowanie się chinonu, aldehydu benzoowego, benzofenonu, acetofenonu i aldehydu anyżowego w wilgotnych roztworach eterycznych okazało się identyczne z zachowaniem się ich w roztworach alkoholowych i niektóre z nich nawet szybciej ulegały redukcji w roztworach eterycznych, niż w alkoholowych. Chinon np. bardzo szybko redukował się na hydrochinon w intensywnem świetle, a w słabem zamieniał się najpierw na produkt pośredni redukcji, to jest na chinhydron, a dopiero później na hydrochinon. Roztwór wydzielał bowiem najpierw kryształki koloru niebiesko-stalowego, które następnie znikaly

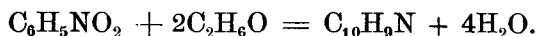
w razie dłuższej insolacji. Dalej np. izatyna $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown N \\ \diagup \\ \diagdown \end{matrix} COH$, która nie ulegała żadnej zmianie w roztworze alkoholowym, zamieniała się w eterze wodnym pod wpływem światła na hydroizatynę, $C_6H_7O_2N$, o p. t. 217°.

W bezwodnym zaś eterze ciała te odmiennie się zachowywały. Oprócz odpowiednich produktów redukcji nie tworzył się nigdy aldehyd, lecz tylko skomplikowane oleiste, albo żywiczne związki, zawierające grupy oksyetylowe: OC_2H_5 .

Związki nitrowe.

Już przed laty 15-tu znany był autorom fakt przemiany, jaka zachodziła pod wpływem promieniowania między nitrobenzolem, $C_6H_5NO_2$, a alkoholem. Nitrobenzol bowiem w roztworze alkoholowym brunatniał po kilku miesiącach, a roztwór, zadany następnie kwasem siarkowym i oddestylowany, dawał w pierwszej frakcyi destylatu reakcyę na aldehyd, dalsze zaś frakcye zawierały wiele niezmiennego nitrobenzolu. Płyn natomiast po oddestylowaniu aldehydu i nitrobenzolu, zadany ługiem sodowym i oddestylowany z parą wodną, dawał w destylacie znane reakcyje na anilinę. Oprócz aniliny znaleziono jeszcze wówczas pewną zasadę o zapachu chinolinowym, której dotychczas nie udało się im bliżej zbadać; przypuszczają tylko, że mogła tu powstać chinaldyna, według równania:

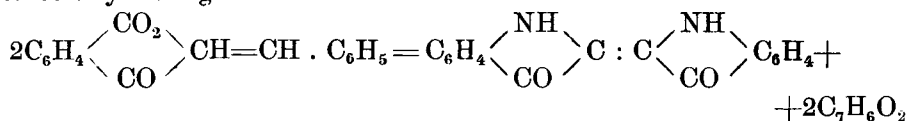




Redukcja więc nitrobenzolu na anilinę pod wpływem insolacji odbywała się tylko na bardzo małą skalę.

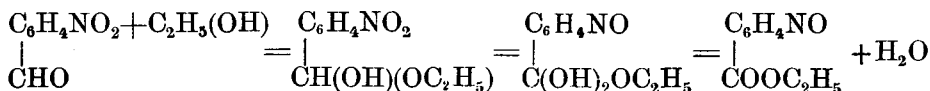
Ze wszech miar ciekawe jest zachowanie się aldehydu ortonitrobenzoesowego, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{CHO}$. Jest to związek, który już sam, bez obecności innych ciał, ulega pod działaniem światła zamianie na kwas ortonitrobenzoesowy, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{CO}_2\text{H}$. Sposób postępowania Ciamiciana i Silbera w tym przypadku był następujący: zgęszczonym roztworem aldehydu nitrobenzoesowego w benzolu zwilżono wewnętrzne ściany kolbki w ten sposób, że po usunięciu rozpuszczalnika kryształły aldehydu nitrobenzoesowego pokryły równomiernie ściany kolbki. Gdy następnie po zatopieniu kolbki wystawiono ją na działanie promieni słońca, żółte kryształły aldehydu nitrobenzoesowego utraciły swą barwę, przyjmując przejściowe zielone zabarwienie, które w końcu przeszło w białe, właściwe kryształom kwasu o-nitrozobenzoesowego.

Reakcja ta przypomina bardzo zjawisko, obserwowane przez Englera i Doranta, rozkładania się ortonitrobenzylidenoacetofenonu w roztworze eterowym jedynie tylko pod działaniem promieni świetlnych na indygo i kwas benzoesowy według równania:



Ciamician i Silber znaleźli dalej, że zamiana aldehydu o-nitrobenzoesowego na kwas o-nitrozobenzoesowy bezporównania łatwiej zachodzi, jeżeli się użyje stosownego rozpuszczalnika, nie biorącego udziału w reakcji, jak np.: benzolu, eteru i acetonu, a szczególnie benzolu. Z roztworu bowiem aldehydu o-nitrobenzoesowego w benzolu wydzielają się już po półgodzinnej insolacji białe kryształły kwasu nitrozobenzoesowego o p. t. 205—210° C. Zupełnie podobnie zachowywały się pod wpływem światła roztwory aldehydu nitrobenzoesowego w eterze i acetonie, tylko że reakcja zachodziła trochę słabiej, zdaje się, skutkiem małej rozpuszczalności kwasu nitrozobenzoesowego w eterze i acetonie.

Inaczej nieco zachowywały się roztwory alkoholowe aldehydu nitrobenzoesowego, bowiem zamiast kwasu nitrozobenzoesowego otrzymano odpowiednie estry tegoż kwasu, choć sam kwas nitrozobenzoesowy w obecności alkoholu pod działaniem światła nie ulegał zmianie na odpowiedni ester. Według Ciamiciana, z aldehydu nitrobenzoesowego tworzy się najpierw odpowiedni alkohol, a dopiero ten utlenia się dalej kosztem tlenu grupy nitrowej podług równania:



Zamiana jednak ta nie jest nigdy zupełną, bowiem obok estru tworzy się także większa lub mniejsza ilość kwasu nitrozobenzoesowego. Mianowicie jeżeli z 1 g aldehydu nitrobenzoesowego otrzymuje się tylko 0,7 g estru, to z 10 g tegoż aldehydu wytwarza się tylko 2,7 g estru, dużo bowiem aldehydu pozostaje niezmiennego; wynika stąd, że ilość wytworzonego estru zależy od grubości warstwy cieczy, wystawionej na światło. Żółtawy roztwór



aldehydu o-nitrobenzoesowego w alkoholu etylowym po kilku dniach insolacji przybrał zabarwienie zielone, przyczem zaczęły się wydzielać z niego bezbarwne kryształy. W miarę coraz większych ilości wydzielonych kryształów roztwór tracił zielone zabarwienie, które po ukończeniu reakcji przeszło napowrót w żółte. Wydzielone kryształy o kolorze, po stopieniu, szmaragdowo-zielonym i p. t. 120—124° C, były estrem etylowym kwasu nitrozobenzoesowego. Ponieważ związek ten nie był dotychczas znany, otrzymano więc go w zwykły sposób działaniem jodku etylu na sól srebrową kwasu nitrozobenzoesowego.

Z roztworu aldehydu o-nitrobenzoesowego w alkoholu metylowym otrzymano odpowiedni ester metylowy. Natomiast alkohol izopropylowy w podobnych warunkach nie wchodził wcale w reakcję.

Zachowanie się aldehydu o-nitrobenzoesowego wobec paraaldehydu było podobne do zachowania się względem benzolu albo eteru tylko z tą różnicą, że oprócz kwasu nitrozobenzoesowego otrzymano po powolnem odparowaniu roztworu paraaldehydowego jeszcze inne ciało krystaliczne, bezbarwne, nie zawierające grupy nitrozowej, o składzie: $C_9H_7O_3N$, identyczne co do zachowania się i własności z aldehydem nitrocynamonowym, $C_6H_4(NO_2)CH:CH.CHO$, o p. t. 121° C.

Wreszcie wypada wspomnieć, że zachowanie się obu innych aldehydów nitrobenzoesowych, to jest meta i para, w roztworach alkoholowych było całkiem odmienne w porównaniu do opisanego aldehydu ortonitrobenzoesowego. Nie tworzyły się tu bowiem odpowiednie kwasy nitrozowe, tylko czarny produkt żywiczny, obok niezmiennego aldehydu nitrobenzoesowego.

To są główne wyniki badań dotychczasowych Ciamiciana i Silbera; uczeni ci prace swe w dalszym ciągu prowadzić zamierzają. Jest to teren badań obecnie przez chemików mało i niesystematycznie opracowywany, mimo że przedstawia obszar ogromny zjawisk niezmiernie ciekawych i zawiłych. Należy się spodziewać, że pomyślne i bogate wyniki dotychczasowych badań będą podbudką do dalszych prac w tym kierunku.

Fabrykacja brykietów naftowych we Francji.

Brykiety z oleju mineralnego są fabrykowane w rozmaitych krajach, a osobliwie w Rosyi, Francji i Stanach Zjednoczonych, jako materiał opałowy dla parostatków i dla pewnych gałęzi przemysłu, w których szybkie wytwarzanie ciepła jest konieczne. Brykiety mają tę przewagę nad węglem, że zajmują mniej miejsca i spalają się całkowicie bez dymu. Niedogodną stroną opalania brykietami była ta okoliczność, że przez działanie gorąca w palenisku brykiety nie zachowywały stałej formy, lecz, topiąc się, zamieniały się na plyn, który przeciekał przez ruszta paleniska.

Niedawno utworzyło się w St. Etienne towarzystwo dla fabrykacji brykietów, które zdołało usunąć tę wadę brykietów zapomocą nowej metody. Brykiety tego towarzystwa zawierają 97% nafty i 3% innego węglowodoru. Przy jednakowej objętości ważą tylko połowę tego, co węgiel i po spaleniu pozostawiają tylko 2—3% pozostałości; brykiety te nie dają żużli i nie rozplývają



się, lecz tak, jak węgle, zachowują swoją formę, spalają się bez zapachu i dymu, mogą być nawet wilgotne, palą się bez eksplozyi i iskier jasnym wielkim płomieniem i bez szkody i straty mogą być przechowywane dowolnie długi czas.

W tej nowej metodzie fabrykacyi osiąga się zapewne pewnego rodzaju zmydlenie, przez co brykiety stają się tak trwałymi i niezmiennymi, że nie zachodzi obawa eksplozyi nawet, gdyby strzał dostał się do miejsca na okręcie zajętego przez ten materiał opałowiy; działanie byłoby takie same, jak przy strzale do zwykłego węgla.

Przeciętna wartość opałowa nowych brykietów stanowi 12 000—14 000 kaloryj i brykiety te mogą być zastosowane do wszelkiego rodzaju palenisk kółkowych, a nawet i kuchennych. Wyrób tych brykietów jest podobno bardzo prosty i nie wymaga skomplikowanej maszyneryi. W razie potrzeby zawarta w nich nafta może być regenerowana ze stratą 5 — 7%.

To samo towarzystwo fabrykuje także t. zw. mieszane brykiety, które składają się w połowie z węgla, a w połowie z nafty, lecz wartość opałowa tych brykietów wynosi tylko 9 000 kaloryj. Parostatek zamiast 8 000 ton węgla spotrzebowywa 3 500 ton mieszanych i 2 500 czystych naftowych brykietów.

Olej mineralny, używany przez towarzystwo do fabrykacyi brykietów, bywa przywożony z Ameryki już w stanie rafinowanym. Nafta (surowiec naftowy) rossyjska, której cena w St. Etienne jest ta sama, co i amerykańskiej, mniej się nadaje do fabrykacyi tych brykietów wskutek większej zawartości tłuszczów. Rząd francuski po rozmaitych dokonanych próbach zamówił u tego towarzystwa 150 tysięcy ton brykietów naftowych.

Pewna grupa kapitalistów w Marsylii chce zakupić ten wynalazek, utworzyć towarzystwo z kapitałem 4 000 000 franków i założyć fabryki w Marsylii, Suez, Batumie. Cena tych brykietów wynosi 8 franków za 100 kg.

(American Manufacturer and Yron World.)

S. B.

Przepisy państwowe stosowania spirytusu do wyrobu lakieru i politory.

Na zasadzie uchwały Rady Państwa dotychczasowe prawa i przepisy, wydane w grudniu r. 1896, na mocy których spirytus do wyrobu lakieru i politory nie opłacał akcyzy, zostają usunięte, a natomiast od 1 lipca st. st. r. b. wprowadzone być mają nowe, które na spirytus i odpadki spirytusowe do wyżej wymienionych celów nakładają opłatę akcyzową, lecz mniejszą niż na spirytus do picia, a mianowicie za każdy stopień spirytusu ze zboża, kartofli lub melasu mniejszą o 4½ kop., a z wina i owoców mniejszą o ½ kop. Przepisy, do jakich stosować się odtąd będzie musiał każdy nabywca spirytusu ze zmniejszoną akcyzą do wyrobu lakieru i politory, obejmują 18 paragrafów; oto niektóre z nich w streszczeniu:

§ 1. Sprzedaż spirytusu lub jego odpadków do wyż wymienionych celów i ze zmniejszoną opłatą akcyzową może być dokonywana jedynie dla tych



fabryk, które są położone w miejscowościach, gdzie urzęduje kontroler akcyzowy lub jego pomocnik; spirytus lub odpadki mogą być przerabiane tylko na lakiery i politory z zawartością nie mniejszą, niż 10% żywicy.

U w a g a. Próbę na zawartość żywicy wykonywa się w ten sposób, że po przefiltrowaniu odparowuje się w zlewce tarowanej około 30 cm³ płynu na kąpeli wodnej i resztę waży się.

§ 2. Moc spirytusu sprzedawanego do wyżej wyłuszczonych celów nie powinna być niższą od 85 stopni Tr., a odpadków spirytusowych nie niższą od 80 stopni.

§ 3. Pozwolenia udziela fabrykom miejscowa władza akcyzowa bez ograniczenia czasu trwania pozwolenia i bez ograniczenia ilości kupowanego spirytusu i odpadków.

§ 4. Do każdej fabryki lakieru i politory może być wyznaczony przez władzę akcyzową osobny kontroler lub dozorca.

§ 5. Najmniejsza ilość, jaką fabryka nabywać może, jest 50 wiader spirytusu lub jego odpadków.

§ 6. Z rządowych składów spirytus wypuszcza się w beczkach zapieczętowanych.

§ 7. Po przybyciu transportu spirytusu do fabryki kontroler akcyzowy odpieczętowuje i

§ 9. denaturyzuje spirytus lub odpadki przez dodanie 5% na objętość spirytusu drzewnego i 1/2% na objętość terpentyny.

§ 10. Za dostarczony spirytus lub odpadki fabrykant płaci akcyzę w wysokości 6 1/2 kop. za każdy stopień.

§ 11. Spirytus i odpadki, przywiezione do fabryki powinny być natychmiastowo wpisywane do osobnej książki, wydanej przez urząd skarbowy. Denaturowany spirytus lub odpadki mieścić się powinny w komorze specjalnej i opieczętowanej przez kontrolera akcyzowego.

§ 12. Resztki od fabrykacji (gąszcz) zlewać należy do naczynia specjalnego.

§ 16. W razie zauważenia pewnych nieformalności lub uchylania się od powyższych przepisów, władza akcyzowa ma prawo odebrać pozwolenie na sprzedaż spirytusu i odpadków ze zmniejszoną akcyzą.

Dział patentowy.

Opracowany przez J. Bieleckiego i K. Jabłczyńskiego.

Przyrząd do otrzymywania pary z mokrego torfu.

Wynalazek ten ma na celu połączenie operacji suszenia torfu z wytwarzaniem pary. Przyrząd, służący do tego celu, przedstawiony jest w prze-

cięciu podłużnym (rys. 1) i w przecięciu poprzecznym (rys. 2). Cienkie rurki *e* w liczbie 18-tu przechodzą wzdłuż cylindra *f*, rozdzielonego przegrodami na 3 przedziały: *x*, *y* i *z*, a to w tym celu, aby gazy paleniskowe przed wydostaniem się do komina *i* możliwie



nia grafitu i umożliwia to ostatnie. Sposób sam polega na destylacji mieszaniny roztworów odpadkowych w przyrządach miedzianych lub zrobionych ze stopów miedzi. Do destylatu przechodzą lotne związki krzemu, a mianowicie fluorek krzemu, który daje z wodą czystą krzemionkę i kwas fluorokrzmowodorowy, zaś w przyrządzie destylacyjnym pozostają nielotne substancje jakoto fluorki glinu, żelaza, wapnia i t. p., które następnie zostają przerebione bądź na fluorowodór i siarczany, bądź na inne użyteczne związki fluorowe.

(Pat. ros. 5912, 18/XI-98 — 30/X-901. Sh. Douglas w Berlinie.)

Oczyszczanie zatłuszczonych szmat bawelnianych.

W sposobie tym szmaty najpierw wyparza się w temp. 110° C., aby uczynić olej, zawarty w szmatkach, łatwo płynnym, a następnie odprasowuje je pod ciśnieniem 50 atm. i przemywa emulsją, otrzymaną z odprasowanego i oczyszczonego kwasem chromowym oleju przez gotowanie pod ciśnieniem z ługami alkalicznymi. Przemyte szmaty wyżyma się i wygotowuje w słabym roztworze wodzianu sodu, a wreszcie bieli zwykłymi już sposobami.

Do patentu dodany jest rysunek i opis przyrządu do odprasowywania szmat.

(Pat. ros. 5917, 13/V-900 — 30/X-901. A. Goldzweig w Łodzi.)

Nowy sposób ogrzewania płynów.

Nowy ten sposób zasadza się na bardzo oryginalnej metodzie, że przez płyn przepuszczamy łatwo topliwą metal lub stop, którego temperatura topliwości leży niżej, niż temperatura, do jakiej chcemy płyn ogrzać. Metal lub stop ten stapia się i doprowadza do pożądanej temperatury w oddzielnych przyrządach, do których po przejściu przez płyn wraca z powrotem. Jako przykład służyć więc mogą następujące stopy: Rosego z 1 cz. cyny, 1 cz. ołowiu i 2 cz. bizmutu, dalej Wooda z 1 cz. kadmu, 2 cz. ołowiu, 4 cz. bizmutu i inne.

Rysunek przyrządu, jaki według zdania wynalazcy, najlepiej odpowiadaćby

mógł powyższym celom, załączony jest do patentu.

(Pat. ros. 5930, 15/VI-98 — 30/X-901. R. Mond w Londynie.)

Wyrób węgla do celów elektrycznych.

Węgiel retortowy, jaki w dużych ilościach idzie na wyrób prętów węglanych do lamp elektrycznych, elektrodów i t. p., posiada tę wielką zaletę, że jest ścisły, a przez to bardzo wytrzymały na czynniki zewnętrzne; węgiel ten powstaje prawdopodobnie z rozkładu węglowodorów podczas ich zetknięcia się z rozpalonemi ściankami. Patent niniejszy pragnie użytkować tę to właśnie zaobserwowaną metodę naturalną do wyrobu sztucznych węgli elektrycznych, a właściwie do ich grafitowania; w tym celu sproszkowany koks, węgiel drzewny lub retortowy mieszamy ze smołą lub dziegciem i po sprasowaniu w odpowiednie pręty lub płytki wypalamy w piecu, a następnie oklejamy w papier lub pokrywamy warstwą krochmalu, aby powierzchnie po następnym wygrafitowaniu były zupełnie gładkie i wreszcie umieszczamy w hermetycznie zamkniętej i ogniotrwałej skrzyni; wolną w tej ostatniej przestrzeń zasypujemy pyłem węglowym, koksem, torfem, sadzą lub t. p., poczem skrzynię wstawiamy do pieca, rozżarzamy do białości i podczas tego przepuszczamy wewnątrz niej strumień gazu, zawierającego węgiel np. węglowodoru. Ten ostatni, przechodząc przez pory w prętach, osadza w nich węgiel, i czyni go ścisłym, podobnym do węgla retortowego.

(Pat. ros. 5923, 29/X-99 — 30/X-901. F. Mayer i E. Pohl, w Niemczech.)

Piec do zwęglania torfu.

Autor patentu zauważył, że torf, koksowany w temperaturach niższych, np. w temp. 2500°, daje wymieniony węgiel, o objętości dwa razy mniejszej, niż ją zajmował torf użyty do zwęglania. Rysunek pieca, jaki ma najlepiej odpowiadać powyższym wymaganiom, załączony jest do patentu.

(Pat. ros. 5940, 21/VII-00 — 30/X-01. H. Holm w Danii.)

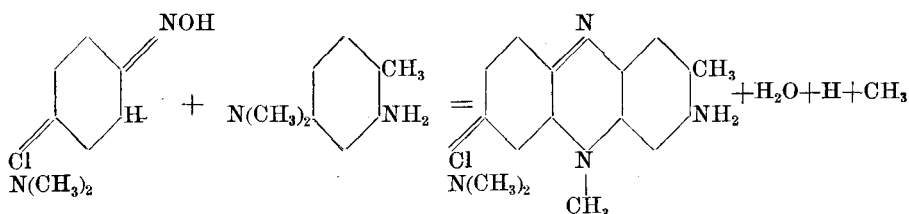


Kronika chemiczna.

Fiolet nitrozowy.

Nad wytwarzaniem barwników na włóknie pracują coraz to więcej zarówno fabryki barwników, jak i koloryści; obecnie P. Wiktorow z Iwanowo-Woźniesieńska zbadał bliżej fiolet nitrozowy, o którym ogłoszona była wiadomość już w styczniu r. z. przez zakłady hoechsteńskie.

Fiolet ten dość trwale wytworzono na włóknie przez kombinowanie nitrozodwumetyloaniliny z chlorowodanem m-aminodwumetylo-p-toluidyny, ($N(CH_3)_2 : NH_2 : CH_3 \dots 1 : 3 : 4$):



Na farbę drukarską, oprócz tych dwóch ciał, składają się: kwaśny zagęszczalnik krochmalowy, kwas szczawiowy, octowy roztwór taniny i fosforan sodowy. Po druku następują: parowanie w 88°C . w ciągu 4 min. i kąpiel antymonowa. Otrzymana w ten sposób barwa fioletowa, posiada odcień nieczysty, mętny. Według P. Wiktorowa można osiągnąć kolor zupełnie czysty i żywy, dodając do farby drukarskiej rodanku potasu z zachowaniem wszakże wszelkich ostrożności, gdyż rodanek potasu, np. domieszany do farby macierzystej, powoduje ciemne plamki w figurze drukowanej wskutek tworzenia się laki z rodanku nitrozodwumetyloaniliny w połączeniu z m-aminodwumetylo-p-toluidyną. Inaczej rzecz się ma z farbą, rozcieńczoną zagęszczalnikiem; osad w niej od dodania roztworu rodanku potasu nie powstaje a odcień wytworzony w porównaniu z rezultatem bez zastosowania rodanku potasu jest pełniejszy i żywszy. Wpływ ten dodatni głównie zauważyć można w artykułach napawanych gładkim walcem drukarskim. Dodanie fosforanu ma bardzo małe znaczenie, sole zaś niektóre, jak np. żelazo- i żelazicyanek potasu i chloran sodowy, zmieniają odcień pierwotny na „prune“; pod wpływem cyanku potasowego staje się on bardziej niebieskim i matowym.

Trwałość fioletu nitrozowego na światło jest zupełnie wystarczająca; po dłuższym jednak wystawieniu na ten wpływ nabiera odcienia „bordeaux“. Od chloru przybiera lekki ton niebieskawy, jaki zauważyć się daje również po praniu, które, barwy nie osłabiając, wpływa cokolwiek na jej żywość.

Reakcje fioletu nitrozowego na włóknie są następujące: kwas solny zmienia go na niebieski, ług sodowy na żółto-brunatny, kwas siarczyn na zielony, który z rozcieńczeniem, przechodząc przez błękit, przyjmuje znów pierwotny kolor.

Ochrony żółte ani białe pod ten fiolet nie udają się dotychczas. Wprawdzie siarczyn wapniowy daje wynik lepszy, niż zwykle tu używany siarczyn potasowy, ale biel w ten sposób wytworzona nie jest jeszcze zadawalająca.



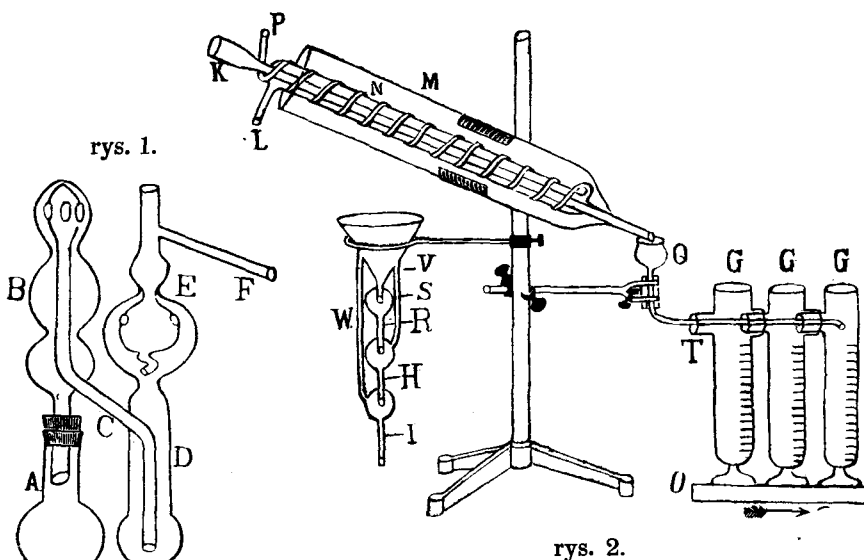
Również żółta ochrona cynawa wypada czystziej, niż siarczynowa. Bez zarzutu są tylko ochrony niebieska i zielona.

(Färber Ztg. 1902, str. 213—214.)

igb.

Nowe aparaty destylacyjne.

Podwójny deflegmator do destylacji ropy (nafty, benzyny, olejów), (rys. 1). Deflegmator ten jest połączony z kolbką A, 100 cm³ pojemności; składa się on z kulek B, w których gazy już w znacznej części ulegają deflagracji, poczem przez rurkę C przechodzą na dno nowej kolbki D i wznosząc się przez całą wysokość tej kolbki i przez kulkę E ulegają zupełnej deflagracji i dopiero rurką F przechodzą do chłodnicy. Obie kolbki A i D ogrzewa się na wspólnej łaźni olejnej.



Chłodnica powietrzna i przyrząd do zbierania pojedynczych frakcyj (rys. 2). W chłodnicy powietrznej rura K bywa oziębianą powietrzem zimnym zamiast wodą. Płaszcz szeroki M napelnia się wodą zimną lub lodem albo też mieszaniną oziębiającą, a rura L połączona jest z pompką ssącą, która ssie powietrze przez rurę P, spiralnie okalającą płaszcz N. Rura ta i przechodzące przez nią powietrze oziębia się mieszaniną oziębiającą i znacznie chłodzi destylaty.

Po przejściu chłodnicy destylaty wpuszcza się do podstawionej zapomocą statywu rury Q. Naczynia G do chwytania frakcyj są podzielone na kubiki, zaopatrzone w jedną podstawę i mają z obydwu stron krótkie tubusy T takich rozmiarów, że z łatwością mogą być wsunięte w tubusy sąsiednich naczyń. Ostatnie naczynie ma tylko jedną boczną rurę (tubus). Zależnie od tego, ile frakcyj chcemy otrzymać, tyle naczyń ustawiamy na wspólnej płycie O w sposób, jak wskazuje rysunek. Podczas otrzymywania pierwszej frakcji koniec rury Q sięga do ostatniego naczynia. Chcąc przystąpić do odebrania drugiej frakcji, należy tylko posunąć płytę O w kierunku strzałki na prawo, póki ko-

niec rurki Q nie dosięgnie drugiego naczynia; w ten sposób można otrzymać dowolną ilość frakcji, nie tracąc ani jednej kropli. Objętość każdej frakcji można odczytać w naczyniu i przez zważenie odrazu obliczyć ciężar właściwy.

Na wzmiankę zasługuje jeszcze sączek, przez który filtrowanie odbywa się nadzwyczaj szybko. Filtrat zbiera się najpierw w rurce R i spływając dalej wywołuje w kulce S rozcieńczenie powietrza. To samo się dzieje, gdy płyn spływa przez rurki H i J i przez rurki V i W przenosi się działanie na sączek.

(Wszystkie te aparaty są wynalezione przez Ferdynanda Kryżę, kandydata chemii w Wiedniu i można je dostać u C. Woytatek, Wiedeń IX, Frankgasse.)

(Chemiker-Techniker Zeitung Nr 9.)

S. B.

Wiadomości bieżące.

Habilitacja. W końcu ubiegłego miesiąca dr. Julian Braun, warszawianin, habilitował się na docenta przy uniwersytecie w Getyndze.

Handel zewnętrzny Rosyli za pierwszy kwartał roku bieżącego w zestawieniu z odpowiednim czasem dwóch lat poprzednich przedstawia się, jak następuje, w tysiącach rubli.

	1900	1901	1902
Wywóz	116 901	129 243	154 934
Wwóz	127 357	120 207	120 993
Obrót ogólny	244 258	249 450	275 927
Bilans	— 10 456	+ 9 036	+ 33 941

Węgiel z Królestwa w Galicyi. W końcu roku zeszłego uczyniono próbę sprowadzania węgla kamiennego z Królestwa, zamiast z Prus. Otrzymane 100 wagonów zadowolili zupełnie odbiorców pod względem jakości. Większych rozmiarów próba jednak przybrać nie może wskutek taryf kolejowych, które zabójczo też wpływają na rozwój galicyjskich kopalń węgla. Istnieje mianowicie specjalna taryfa protekcyjna przewozowa dla węgla pruskiego na kolei północnej cesarza Ferdynanda, pobierająca od wagonów normalnego węgla na dystansie „Granicz-Kraków“ o 22 guldny więcej, niż na dystansie „Mysłowice-Kraków,“ chociaż różnica tych dystansów nie przekracza 5 kilometrów. Wobec tak znacz-

nej przewagi w kosztach przewozu na korzyść węgla pruskiego, węgiel z zagłębia Dąbrowskiego może skutecznie konkurować przy możliwym obniżeniu cen tylko na znaczniejszej odległości od stacji wysyłającej, t. j. we wschodniej Galicyi (po za Rzeszowem) i tylko w gatunkach grubych, droższych.

Drogi wodne w Rosyi. Rosyjskie ministerium handlu ogłosiło obecnie sprawozdanie o stanie dróg wodnych w państwie rosyjskiem. Drogi wodne w Rosyi mają ogółem przeszło 171 000 kilom. długości, z czego przypada na Rosyję europejską 72 725 kilom., a na Rosyję azyatycką 78 292 kilometry. Drogi te są prawie wszystkie naturalne, co zaś do dróg sztucznych, to posiada ich Rosya europejska ogółem 272 kilometry, a w Rosyi azyatyckiej jest tylko jedna sztuczna droga wodna o ogólnej długości 157 kilometrów. Rzek liczy Rosya europejska ogółem 11, każda ponad 1 000 kilometrów długości, a Rosya azyatycka 14 również tej samej mniej więcej długości każda.

Ujednostajnienie metod kontroli fabrykacyjnej. Na jednym z posiedzeń delegacji chemików-cukrowników poruszono myśl utrzymania na stałe komisji, zajmującej się ujednostajnieniem metod kontroli fabrykacyjnej i do komisji tej wybrano pp.: Goławskiego, A. Gurzmana i dr. H. Licińskiego z prawem



dobierania członków. Komisya ta prosi o nadsyłanie uwag i pytań, dotyczących dokładnego wykonywania analiz, czy to natury teoretycznej, czy też praktycznej, jak również uwag w sprawie zbierania przeciętnych próbek. Nadesłane notatki i uwagi pomieszczone będą w „Gazecie Cukrowniczej“ w specjalnie przeznaczonych do tego rubryce p. t. „Materiały do ujednostajnienia metod kontroli fabrykacyjnej“. Wszelkie dane mogą być nadsyłane do redakcji „Gazety Cukrowniczej“, lub też do członków komisji.

Wystawa przemysłowa czeska w Warszawie. Grono przemysłowców czeskich w porozumieniu z warszawską kolonią czeską zamierza w roku przyszłym urządzić w Warszawie wystawę wyrobów przemysłu czeskiego.

Amerykański trust tytoniowy. Właściciele fabryk droższych cygar w Pensylwanii, Ohio i zachodniej Wirginii związali się, z wyjątkiem jednej jedynej firmy, w trust p. n. „Spółka wyrobu cygar w Stanach Zjednoczonych“. Kapitał zakładowy trustu wynosi 7½ mil. dolarów. Roczna produkcja cygar w fabrykach zjednoczonych wynosi dotąd około 300 milionów sztuk cygar. W miarę rozwoju trust będzie powiększał swoje fabryki, wskutek czego i produkcja cygar wzrośnie.

Nowa cukrownia na Kujawach. Rossyjskie ministerjum skarbu zezwoliło na założenie towarzystwa akcyjnego „Swiesz“ w powiecie Nieszawskim. Kapitał zakładowy towarzystwa wynosi 400 000 rb. w 400 akcjach imiennych.

Odnowienie kartelu cukrowego austriacko-węgierskiego. Z Pragi donoszą, że narady w sprawie odnowienia austriacko-węgierskiego kartelu cukrowego utknęły, a to z powodu, że niektóre fabryki uczyniły zależnem swoje przystąpienie do kartelu od zagwarantowania im pewnych bonifikacji. Ponieważ z drugiej strony 30 przeszło fabryk postanowiło, że jedynie w takim razie przystąpią do kartelu, jeżeli żadnej przyświadczenia nie będzie przyznana ekstra bonifikacja, przeto spodziewać się należy, że kartel nie przyjdzie do skutku, co dla cukrowni w Galicji byłoby pożądanem ze względu na mały kontyngent, jakie galicyjskie cukrownie zazwyczaj otrzymują.

Hamburskie towarzystwo produktów naftowych. W Hamburgu ukonstytuowało się Towarzystwo akcyjne produktów naftowych z kapitałem 3 mil. marek. **Rozwój spółek mleczarskich zagranicą.** Ze racjonalnie prowadzone gospodarstwo mleczarskie nie tylko opłaca się, ale także przynosi znaczne zyski, dowodzi rozwój spółek mleczarskich zagranicą. Oto w Danii np. na 1500 mleczarń jest spółkowych 1100 w Niemczech towarzystw mleczarskich w 1900 r. było 1917, z tych 794 należało do zjednoczenia niemieckich towarzystw rolniczych; miały one w roku 1898 członków 63 846, którzy dostawili 992 milionów litrów mleka, kapitału obrotowego było 35,4 mil. marek, a czystego zysku 1 415 000 mk. W roku 1898 w Holandyi było 485 spółek, liczących 25 376 członków. Spółka mleczarska zmniejsza koszta produkcji i daje możność udziału w zyskach bezpośrednich szerokim gronom uczestników.

Polska spółka przemysłowa w Ameryce. W Passaic N. J. (Ameryka) zorganizowali mieszkający tam polacy przedsiębiorstwo przemysłowe, którego celem jest pośredniczenie w wysyłaniu wyrobów przemysłu amerykańskiego—przeważnie narzędzi i maszyn rolniczych—do Europy. Dotąd przedsiębiorstwa podobne znajdują się prawie wyłącznie w rękach niemieckich. Adres nowej spółki: „Polska spółka przemysłowa“ w Passaic N. J. 188 I str.

Nowy związek fabryk cementowych. Projektowane jest zawarcie nowej konwencji pomiędzy niemieckimi fabrykami cementu; zasadą tej konwencji ma być podzielenie fabryk na 8 grup, których pole zbytu będzie ściśle jedno od drugiego odgraniczone. Każda grupa ma więc swoją własną organizację, a prócz tego utworzony będzie centralny zarząd dla wszystkich grup. Również cenę sprzedażną każda grupa dla siebie ustanowi, jednakże za najniższą normę uważaną będzie cena 5,50 mk. razem z opakowaniem lub 4,75 mk. bez opakowania za 170 kg

Udzielanie tytułów doktorskich w politechnikach. Od dość już dawna toczą się wszędzie spory o przyznanie politechnikom prawa udzielania doktoratów. W Austrii kwestya ta została rozstrzygnięta na korzyść politechnik. Obe-



nie zaś studenci politechniki w Zurychu podali do szwajcarskiej rady naukowej zbiorową petycję, do której się przyłączyli i profesorowie, aby wprowadzić wydawanie stopni doktorskich i na tamtejszej politechnice. Sprawa ta przeszła wreszcie pod obrady rady związkowej, a chociaż jeden z radców Zschokke, będący docentem w politechnice zurychskiej, przemawiał silnie przeciw projektowi, twierdząc,

że politechnika w Zurychu utworzona jest na wzór francuski, t. j. że studenci kończą wydział z dyplomem, i że więc wraz z wprowadzeniem doktoratu dyplom stanie się bezużyteczny i zbyteczny, mimo to większość rady oświadczyła się za wprowadzeniem prawa tego do politechniki i postanowiła wydziałowi spraw wewnętrznych opracować odpowiedni projekt.

SPROSTOWANIA.

W artykule „o budowie alkaloidów kory chinowej“, t. II, Nr. 28, str. 655, w wierszu 19 od góry, zamiast „naturalną“ powinno być „otrzymaną przez

Pasteura przez ogrzewanie cynchoniny z bardzo rozcieńczonym kwasem siarczanym“.

Ceny bieżące niektórych produktów chemicznych.

Komunikowane redakcyi przez sprzedawców warszawskich.

	Rb. i kop.		Rb. i kop.
Alun	pud 1,40	Emetyk mielony tech.	„ 17,10
Amoniak, c. wł. 0,910	100 f. 11,00	Eter	pud 14,50
„ „ 0,960	„ 5,00	Fosforan amonu	„ 24,00
Antymon Regulus, angielski,		Glejta w łuskach, kaw. lub miel.	
Gdańsk	100 kg 26,73	50 kg	8,25
Antymon Regulus, japoński,		Glin	—
Gdańsk	„ 25,92	Gliceryna surowa	pud 7,00
Benzol	pud 8,00	Gliceryna biała	„ 8,50
Biel cynkowa LZ (ziel. piecz.)	50 kg. 12,95	„ chem. czysta	„ 11,00
„ „ „ (czerw. p.)	„ 12,60	Jod,	funt 5,20
„ „ „ (szara piecz.)	„ 12,25	Kainit	100 f. 0,90
Biel ołowiana I, chem. cz.	pud 3,40	Kamień winny półkryst.	pud 12,00
„ „ II	„ 3,20	Kaolin Ia	100 f. 1,25
Boraks kryst.	„ 4,00	Krochmal kartoflany	pud 2,00
Cerezyzna biała	„ 13,00	„ pszenny	„ 3,80
„ „ żółta	„ 12,00	„ ryżowy	„ 5,60
Chloran potasu	„ 9,45	Kwasy:	
Chlorek amonu w proszku	„ 5,00	arsenawy	„ 8,00
„ „ subl.	„ 9,40	borowy kryst.	„ 7,00
„ „ cynawy	„ 18,50	„ mielony	„ 8,00
„ „ bielący	„ 1,40	azotowy 36°B,	100 f. 5,00
„ „ potasu, 90—95%	100 f. 4,00	fluorowodorowy 50%.	pud netto 12,00
Cyna Banca, Gdańsk	100 kg 122,68	octowy techn. 25%	„ „ 1,75
Cynk Lazy, Sosnowice	„ 17,40	„ „ 30—32%	„ „ 1,85
„ Giesche. WH, Sosnowice	„ 18,37	„ „ 50%	„ „ 3,50
„ „ PH	„ 17,45	„ „ 60%	„ „ 4,50
Cyanek potasu 95—98%	pud 22,00	„ „ 80%	„ „ 6,50
Dwuchromian potasu	„ 8,00	karbolowy 20—25%	pud 1,30
„ „ sodu	„ —	„ 25—30%	„ 1,35
Dwuwęglan sodu angielski	„ 3,20	„ 30—35%	„ 1,40



	Rb. i kop.		Rb. i kop.
Kwasy:		Podsiarczyn sodu	pod 2,85
salicylowy tech.	1 kg 1,50	Pokost kreozotowy	" 4,25
siarczany 66°Bé	100 f. 2,30	Potaż kazański	" 2,20
solny 20—22° Bé	" 1,80	" melasowy 80—82%	" 2,40
szczawiowy	pod 6,50	Potaż gryzący oczysz. w łask.	" 30,00
Łój wołowy australijski	" 6,60	" płynny	" 4,00
" barani austr. „3 korony“	" 6,75	Saletra	100 f. 4,40
" kostny, ekstr. benzyną	pod 4,80	Sadze lampowe	pod 5,50
Miedź w blokach „Mansfeldzka,“		" drzewne	" 2,40
100 kg Aleksandrów	53,93	Siarczek sodu	" 1,40
" w blokach amerykańska BER		Siarka	" 1,60
100 kg Gdańsk	53,58	Siarczan amonu, 20% N	100 f. 6,70
" w blokach australijska „Wal-		" cynku	pod 4,50
laroo,“ 100 kg Gdańsk	53,70	" glinu	" 1,16
" w blokach ameryk. elektrolit		" magnezu	" 0,80
100 kg Gdańsk	52,89	" miedzi	100 f. 12,50
" w blokach chilijska „Lota“		" potasu, 90%	" 4,25
100 kg Gdańsk	—	" sodu	pod 0,76
" w blokach japońska „Furrka-		" żelaza	100 f. 1,40
wa“ 100 kg Gdańsk	—	Soda amoniakalna 98 — 100%	
Mima ołowiana, ch. czysta 50 kg	10,50	w workach 6 pud.,	pod 1,35
" " techn.	" 7,50	" amoniakalna w beczkach	
Nafta bez beczi	pod 1,18	30 pud.,	pod 1,40
Octan sodu techn.,	pod netto 3,00	" kaustyczna 76% w bębnych	
" ch. cz.	" 3,75	20 pud.	pod 2,80
" wapnia czarny 60—63%	pod 1,00	Sól anilinowa	" 9,00
" szary 80—82%	" 1,75	Spirytus drzewny 90%	" 10,75
Odpadki naftowe	" 0,70	Stearyna odeska w taflach	" 9,25
Oleina newska	" 6,75	Superfosfaty, 16—17%	100 f. 1,36
Olej kokosowy „Cochin“	" 7,00	Syrop kartoflany	pod 2,65
" " Ceylon I	" 6,40	Szkló wodne 36° B	" 0,70
" " Ceylon II	" 6,30	" " 40° B	" 0,80
" konopny	" 5,50	" " 60° B	" 0,90
" lniany	" 6,00	" " w proszku	" 1,00
" mineralny N 1 Szybajewa	" 1,25	Tanina	" 20,60
" " N 2 "	" 1,20	Terpentyna zwyczajna	" 2,20
" palmowy „Lagos“	" 6,50	" francuska	" 7,70
" rafinowany	" 6,50	Tran biały	" 13,00
" palmkernowy	" 6,30	" żółty	" 10,50
" rycynowy tech.	" 6,00	" garbarski	" 4,25
" " medyczny	" —	Węglan amonu	" 9,30
" rzepakowy surowy	" 5,00	" magnezu	" 8,50
" rafinowany	" 5,50	Węglik wapnia, bębny 100 kg,	" 4,00
" słonecznikowy	" 6,60	" " 50 kg	" 4,75
" sezamowy № 1	" 9,75	Żelazocyanek potasu	" 12,50
Ołów Friedrichshütte 100 kg		Żelazicyanek potasu	" 32,00
Sosnowice	11,68	Żywica amerykańska G	122 f. 5,40
Parafina	pod 8,00	" " H	" 5,50
		" " I	" 5,60

TREŚĆ: O budowie i syntezie atropiny, p. dr. A. J. Goldsobl. — Kombinacja ekstraktu drzewa żółtego z związkami dwuazowymi, p. dr. Wł. Kielbasińskiego. — O najnowszych badaniach nad wpływem światła na niektóre związki organiczne, p. J. Kazaka (dokończenie). — Fabrykacja brykietów naftowych we Francji, p. S. B. — Przepisy państwowe stosowania spirytusu do wyrobu lakieru i politory. — Dział patentowy. — Kronika chemiczna. — Wiadomości bieżące. — Sprostowania. — Ceny bieżące niektórych produktów chemicznych.

Wydawca J. Leski

Redaktor Br. Znatowicz

Дозволено Цензурою. Варшава, 29 Июля 1902 г.

Warszawskie Akc. T-wo Artystyczno-Wydawnicze

