

CHEMIK POLSKI

CZASOPISMO

POŚWIĘCONE WSZYSTKIM GAŁĘZIOM CHEMII
TEORETYCZNEJ I STOSOWANEJ

Nr 12.

23 (10) marca 1904 r.

Rok IV

Badanie ciał radioaktywnych.

(c. d.)

Przez Maryę Skłodowską-Curie.

Działanie jonizujące promieni radu na ciecze. Pan Curie ¹⁾ przekonał się, że promienie radu oraz promienie Röntgena, przechodzące przez ciecze dielektryczne, udzielają im, podobnie jak to czynią z powietrzem, własność przewodzenia prądu elektrycznego, lubo w bardzo słabym stopniu; oto doświadczenie (fig. 7). Ciecz badaną wlewamy do naczynia metalowego *CDEF*, a następnie zanurzamy w cieczy cylinderek miedziany *AB*. Oba te naczynia służą jednocześnie jako elektrody.

Pierwsze z nich *CDEF* ładujemy do pewnego potencjału zapomocą baterji akumulatorów, od których drugi biegun złączony jest z ziemią. Cylinder *AB* jest połączony z elektrometrem. Jeżeli prąd przechodzi przez ciecz, elektrometr utrzymujemy na zerze zapomocą kwarcu piezoelektrycznego. Cylinder *AB* jest otoczony innym *MNM'N'*, połączonym z ziemią i nie pozwalającym na przechodzenie prądu elektrycznego przez powietrze. Rurkę z solą barową radonośną opuszczamy na dno cylindra *AB*. Promienie radu działają na płyn poprzez szkło rurki i poprzez ściankę metalową. Można również rurkę z radem umieścić pod ścianką *DE*.

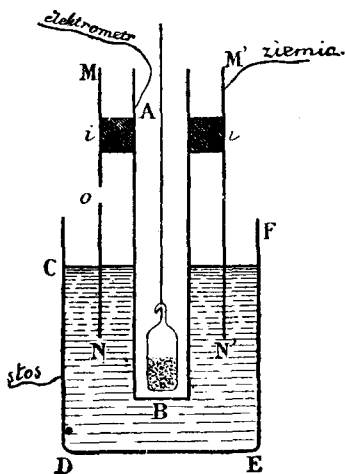


Fig. 7.

Zwiększanie przewodnictwa zarówno pod wpływem promieni radu, jak i promieni Röntgena, zdaje się być własnością ogólną wszystkich cieczy.

¹⁾ Compt. rend. 17 lutego 1902.



Liczby następujące, pomnożone przez 10^{-14} , dają przewodnictwo w odrotnych omach dla 1 cm^3 . Dwusiareczek węgla 20; eter naftowy 15; amylen 14; czterochlorek węgla 8; benzyna 4; powietrze ciekłe 1,3; olej wazelinowy 1,6. W ciągu badań okazało się, że promieniowanie radu nie zmienia swej wartości ze zmianami temperatury i posiada ją nawet w temperaturze powietrza ciekłego. Fakt ten stwierdzony został bezpośrednio przez pomiary.

Fluorescencya i świecenie. Pod wpływem promieni nowoodkrytych substancyj radioaktywnych niektóre ciała fluoryzują. Objaw ten odkryliśmy, działając promieniami polonu poprzez blaszkę glinową na warstwę platynocyanku baru. Zjawisko podobne daje się jeszcze łatwiej wywołać wystarczająco silnym radonośnym preparatem barowym. Jeżeli preparat jest bardzo silnie promieniotwórczy, to i fluorescencya jest bardzo piękna. Wielka ilość ciał zdolna jest do fosforescencyi lub fluorescencyi pod wpływem promieni Becquerela.

Bary ¹⁾ stwierdził, że sole metali alkalicznych i ziem alkalicznych, fluoryzujące od promieni świetlnych i promieni Röntgena, fluoryzują również gdy padną na nie promienie radu. Zaobserwowano również fluorescencyę papieru, bawełny, szkła i t. p., znajdujących się w sąsiedztwie radu. Pomieędzy rozmaitemi rodzajami szkła, najosobliwiej świeci szkło z Turyngii. Metale natomiast, o ile się zdaje, nie zdolne są do świecenia pod wpływem tych promieni.

Platynocyank baru najlepiej się nadaje do badań nad promieniowaniem ciał radioaktywnych metodą fluoroskopową, bowiem może stwierdzać obecność radu jeszcze z odległości, przewyższającej 2 m.

Siareczek cynku, fosforyzujący świeci od promieni radu niezwykle silnie i zachowuje swe świecenie jeszcze przez pewien czas po usunięciu substancji promieniotwórczej. Nawet wtedy ciała mogą fluoryzować, kiedy oddzielone są od radu ekranem. Obserwowaliśmy świecenie platynocyanku baru, kiedy między nim a radem stanął człowiek. Jednakże zjawisko to objawia się bez porównania silniej, skoro substancya świecąca znajduje się tuż przed radem i nie jest od niego oddzielona przez żadne ciało stałe.

Wszystkie rodzaje promieni radu zdolne są do wywołania fluorescencyi. Aby zaobserwować wpływ promieni polonu, należy go umieścić przed samym prawie ciałem fluoryzującym, unikając stawiania między nimi ekranów stałych, a jeżeli jest to konieczne, to użyć trzeba ekranów bardzo cienkich.

Świecenie substancyj fluoryzujących, wystawionych na wpływ ciał promieniotwórczych, zmniejsza się z czasem. Jednocześnie sama substancya fluoryzująca ulega przemianie. Przytoczmy kilka przykładów. Promienie radu zamieniają platynocyank baru w odmianę brunatną, mniej świecąca; podobnie wpływają promienie Röntgena, jak to zauważył i opisał Villard. Zmieniają one również siarczany uranylu i potasu, nadając mu zabarwienie żółte.

¹⁾ Compt. rend. CXXX. 1900. str. 776.



Platynocyank baru, zmieniony w sposób powyższy, regeneruje się częściowo pod działaniem światła.

Szko fluoryzuje od radu; powoli jednak zabarwia się na brunatno lub fioletowo, a jednocześnie traci na sile świecenia. Jeżeli podobnie zmienione szkło ogrzejemy, to odbarwi się, wydzielając jednocześnie światło; a wtedy odzyskuje normalną swą zdolność fluorescencyi. Siarczek cynku, wystawiony na wpływ promieni przez czas pewien, ulega zmianie i traci powoli na własności fosforyzowania, jak od promieni radu, tak i od światła. Dyament fosforyzuje, kiedy upadną nań promienie radu; może on być w ten sposób odróżniony od imitowanych, których świecenie w tym razie jest bardzo słabe.

Wszystkie związki baru radonośnego świecą same przez się ¹⁾. Sole chlorowcowe w stanie bezwodnym i suchym wysyłają światło szczególnie mocne. Świecenie podobne nie może być coprawda widziane podczas dnia pełnego, lecz łatwo je zaobserwować o zmroku lub w miejscach oświetlonych gazem. Światło, wysyłane przez preparaty stężone, bywa nawet tak silne, że przy niem czytać można. Podkreślić trzeba, że ta substancja świeci w całej masie podczas gdy w zwykłej substancji fosforyzującej światło wypływa tylko z tej części powierzchni, jaka uprzednio została oświetlona. W powietrzu wilgotnem substancje radonośne tracą znacznie na sile świecenia, lecz po wyschnięciu wracają do normy. Świecenie, o ile się zdaje, jest nieznikome. Po kilku jeszcze latach nie znaleziono żadnej zmiany widocznej w świeceniu słabo promieniotwórczego preparatu, przechowywanego w ciemnym miejscu w rurce zalutowanej. Natomiast chlorek baru radonośny o bardzo znacznej promieniotwórczości i silnem świeceniu zmienia swe zabarwienie w ciągu kilku miesięcy; światło staje się fioletowawe i dość znacznie się osłabia; jednocześnie produkt ulega zmianie; jeżeli go rozpuścimy w wodzie i odparujemy roztwór, to preparat odzyskuje z powrotem dawne swe światło.

Roztwory soli baru radonośnego, zawierające dużą ilość radu, świecą również; zjawisko to obserwować można najlepiej w naczyniu z platyny, która sama nie świeci i pozwala spostrzedz słabe nawet świecenie roztworu.

Jeżeli roztwór soli barowej radonośnej wydzieli kryształy, to świecą one wewnątrz płynu. Giesel wytworzył platynocyank baru radonośny. Po wykrystalizowaniu sól ta miała wygląd zwykłego platynocyanku baru, lecz świeciła silnie. Powoli zaczęła się zabarwiać na brunatno, a jednocześnie kryształy stawały się dwubarwne i świeciły daleko słabiej, choć promieniotwórczość swą zwiększyły ²⁾. Platynocyank radu, przygotowany przez Giesela, zmieniał się znacznie szybciej jeszcze.

Związki radu są więc pierwszym przykładem substancji, samoistnie świecącej.

¹⁾ Curie. Société de Physique, 3 marca 1899. Giesel. Wied. Ann. LXIX, str. 91. ²⁾ Giesel. Wied. Ann. LXIX, str. 91.



Wydzielanie ciepła przez sole radu. Curie i Laborde znaleźli, że *sole radu wydzielają ciepło stale i niezmiennie* ¹⁾. Wskutek tego sole radu posiadają temperaturę wyższą od temperatury otoczenia. Różnica temperatury zależy oczywiście od izolacji cieplnej soli radu i może wynosić kilka stopni; można ją zatem stwierdzić za pomocą zwykłego termometru.

Weźmy dwa naczynia izolujące względem ciepła za pomocą próżni (izolatory Dewara) i zupełnie podobne. W jednym umieszczamy zalutowaną rurkę szklaną, zawierającą 7 decygramów bromku radu; w drugim umieszczamy podobną rurkę zawierającą jakiegokolwiek ciała nie radioaktywne, np. chlorek baru (fig. 8). Dwa termometry, których rezerwoary są umieszczone tuż koło rurek, wskazują temperaturę. Otwór izolatorów jest zatkany watą. Kiedy równowaga temperatur jest ustalona, termometr znajdujący się w naczyniu zawierającym rad wskazuje temperaturę wyższą, aniżeli drugi termometr; różnica temperatur jest niezmienna i wynosiła w opisanem doświadczeniu 3^o.

Ilość ciepła wydzielana przez rad w oznaczonym czasie może być zmierzona za pomocą kalorymetru lodowego Bunsena. Jeżeli umieścimy w tym kalorymetrze rurkę szklaną zalutowaną, zawierającą sól radu, to kalorymetr wskazuje stałą produkcję ciepła, która ustaje, skoro tylko oddalimy rad. Z pomiarów wynika, że każdy gram radu wydziela przez godzinę około 80 małych kaloryj. A zatem rad wydziela przez każdą godzinę ilość ciepła wystarczającą aby stopić równą masę lodu; zaś atom-gram (225 g) radu wydziela przez godzinę 18000 kaloryj czyli ilość ciepła niewiele mniejszą od tej, jaka jest wydzielana przez spalenie atomu grama-wodoru (1 g).

Jeżeli zważymy, że rad wydziela tak znaczną ilość ciepła *niezmiennie*, i że stan jego nie ulega widocznej zmianie chemicznej przez lat kilka, to musimy przyznać, że podobne zjawisko nie daje się wytłumaczyć przez żadną zwykłą reakcję chemiczną. Można przypuścić, że wydzielanie ciepła jest związane z *przekształcaniem atomu radu*, które to przekształcanie zresztą musielibyśmy uważać za bardzo powolne. Gdyby tak się rzecz miała, to wynikałoby stąd, że ilości energii, które wchodzą w grę podczas tworzenia się lub przekształcania atomów, są ogromne i przewyższają wszystkie te, które nam są znane.

Można również zmierzyć ilość ciepła wydzielaną przez rad zużytkowując ją do zamienienia w parę gazu skroplonego, i mierząc objętość wydzielonego gazu. Można wykonać to doświadczenie z chlorkiem metylu (w temperatu-

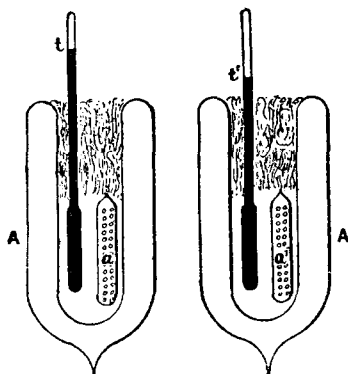


Fig. 8.

¹⁾ Compt. rend., 16 marca 1903.



rze -21° C). Pp. Dewar i Curie wykonali to samo doświadczenie ze skroplonym tlenem (w -180°) i ze skroplonym wodorem (w -252°). Wodór skroplony nadaje się szczególnie do tego doświadczenia. Izolator Dewara *A* (fig. 9) zawiera skroplony wodór *H* i komunikuje się zapomocą rurki *t* z epruwetką pełną wody *E*. Izolator *A* zsunurzony jest w wodorze ciekłym *H'*. W tych warunkach wydzielanie się gazu nie odbywa się wcale w izolatorze *A*. Jeżeli wprowadzimy do wodoru ciekłego *H* rurkę szklaną zalutowaną, zawierającą 7 decygramów bromku radu, zauważymy stałe wydzielanie się gazu i zbieramy go 73 cm^3 na minutę.

Stała sól radu świeżo przygotowana wydziela względnie niewiele ciepła; ale z czasem produkcya ciepła wzrasta i dąży do wartości stałej, która zostaje osiągnięta po dwu miesiącach. Jeżeli rozpuścimy sól radu w wodzie i zamkniemy roztwór w zalutowanej rurce szklanej, to roztwór wydziela z początku mało ciepła; ale produkcya wzrasta z czasem i dąży do wartości stałej, która zostaje osiągnięta po miesiącu mniej więcej, i która jest także sama, jak dla soli radu w stanie stałym.

Kiedy rad się znajduje w kalorymetrze Bunsena, niektóre promienie bardzo przenikliwe przechodzą przez rurkę i kalorymetr i nie zostają pochłonięte. Jeżeli rurkę z radem obwinimy blaszką ołowianą o grubości 2 mm, to zatrzymamy największą ilość tych promieni. Ilość ciepła wydzielonego wzrasta wtedy o 4%. A zatem energia wydzielana przez rad w postaci promieni przenikliwych nie jest nieznaczna.

Wpływy chemiczne, powodowane przez nowe substancje promieniotwórcze. Zabarwienie. Promienie, wydzielane przez substancje silnie promieniotwórcze, powodować mogą pewne zmiany w ciałach, pewne reakcje chemiczne. Pomiedzy innymi wywołują np. zabarwienia szczególne szkła i porcelany ¹⁾. Zabarwienie bywa w ogólności brunatne lub fioletowe i jest bardzo silne; występuje ono w samej masie i pozostaje po usunięciu radu. Wszystkie szkła zabarwiają się po czasie mniej lub więcej długim; obecność ołowiu w szkłe nie jest potrzebna. Fakt powyższy porównać można z faktem zabarwiania się po pewnym czasie ścian gruszeki do wytwarzania promieni Röntgena.

Giesel okazał, że kryształy haloidków metali alkalicznych (np. sól kuchenna) zabarwiają się pod wpływem radu, w sposób podobny, jak od promieni katodowych. Giesel również stwierdził, że podobnego rodzaju zabarwienie powstaje, kiedy sole te umieszczone zostaną w parze sodu ²⁾.

Studyo wałam sama zabarwienie całego szeregu różnych gatunków szkieleń o znanym składzie. Nie zaobserwo wałam przytem znacznych zmian

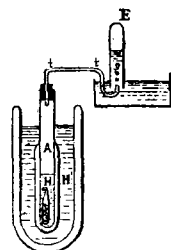


Fig. 9.

¹⁾ P. i M. Curie. Compt. rend. CXXIX, 1899 str. 823.
de Phys. allemande, styczeń 1900.

²⁾ Giesel. Soc.



w ich zabarwieniu, które bywa przeważnie fioletowe, żółte, brunatne lub szare; o ile się zdaje powstaje ono w obecności metali alkalicznych w szkłe.

Sole czyste, krystaliczne metali alkalicznych dają zabarwienia bardziej różnorodne i bardziej żywe; sól, pierwotnie biała, przechodzi w niebieską, zieloną, żółto-brunatną i t. p

P. Becquerel dowiódł, że fosfor biały zamienia się w fosfor czerwony pod wpływem promieni radu. Papier zostaje również nadwreżony i zabarwiony od radu. Staje się on kruchym, podziurawiony jest przytem jak sito.

W pewnych warunkach w bliskości preparatu radowego bardzo czynnego spostrzedz się daje powstawanie ozonu. Promienie, które wychodzą z rurki szklanej zatopionej i zawierającej rad, nie powodują tworzenia się ozonu w powietrzu. Przeciwnie, dopiero po otworzeniu rurki rozchodzi się silny zapach ozonu; ten ostatni zawsze powstaje ilekroć powietrze zetknie się bezpośrednio z radem; wystarczy komunikacja przez wąziutki nawet kanalik. Zdaje się, że powstawanie ozonu jest w związku z rozchodzeniem się promieniotwórczości wzbudzonej, o której później będzie mowa.

Substancje radonośne, o ile się zdaje, zmieniają się z czasem, prawdopodobnie pod wpływem swego własnego promieniowania. Widzieliśmy już poprzednio, że kryształy chlorku baru radonośnego, bezbarwne w chwili powstawania, stają się stopniowo żółtymi, pomarańczowymi lub różowymi. Zabbarwienie to znika po rozpuszczeniu. Chlorek baru radonośny wydziela związki tlenowe chloru, bromek zaś wydziela brom.

Sole czystego radu zdają się ulegać tym samym transformacyom, jakie dotyczą preparatów z solą barową radonośną. Charakterystycznym jest to, że kryształy chlorku wydzielone z roztworu kwaśnego nie zabarwiają się w czasie, w jakim zwykle kryształy chlorku baru, bogate w rad, silnie zmieniają swą barwę.

Termoluminescencya. Niektóre ciała, jak np. fluspat, świecą, kiedy się je ogrzeje. Zjawisko podobne nazywa się termoluminescencyą czyli świeceniem wskutek ogrzania. Zdolność podobna wyczerpuje się po pewnym czasie, lecz zjawia się z powrotem skoro ciała zostaną poddane działaniu iskry lub promieni radu ¹⁾. W trakcie ogrzewania fluspat ulega transformacyi, której towarzyszy wydzielanie światła. Pod wpływem natomiast promieni radu zmiana następuje w kierunku przeciwnym i towarzyszy jej również wydzielanie światła. Zjawisko podobne ma miejsce, kiedy szkło wystawimy na działanie promieni radu; pod ich wpływem szkło ulega transformacyi, czego dowodem jest zabarwienie, jakie zjawia się i powiększa stopniowo. Jeżeli teraz ogrzejemy szkło, podobnie zmienione, zajdzie transformacja odwrotna; zabarwienie zniknie i zjawisku towarzyszyć będzie wydzielanie się światła. Zdaje się bardzo prawdopodobnem, że mamy tu do czynienia z jakąś mody-

¹⁾ Becquerel. Rapports au Congrès de Physique. 1900.



fikacją natury chemicznej, i że wytwarzanie się światła związane jest z tą modyfikacją.

Możliwym jest również, że zjawisko fluorescencji pod wpływem promieni radu oraz świecenie preparatu radonośnego są także związane ze zjawiskiem chemicznej lub fizycznej przemiany substancji świecącej.

Wydzielanie gazów wobec soli radu ¹⁾. Roztwór bromku radu wydziela stale gazy. Gazy te są to przeważnie wodór i tlen, a skład mieszaniny jest bliski składowi wody; można więc sądzić, że woda rozkłada się wobec soli radowych.

Sole radu w stanie stałym (chlerek, bromek) wydzielają także nieustannie gazy. Gazy te wypełniają przestrzenie między cząsteczkami soli i wydzielają się dość obficie, gdy się ją rozpuszcza. Mieszanina gazowa zawiera wodór, tlen, dwutlenek węgla i hel. Według Ramsaya widmo tych gazów przedstawia także kilka prążków niewiadomego pochodzenia.

W rurce szklanej zalutowanej, zawierającej bromek radu, ciśnienie gazu zwiększa się stopniowo i rurka taka może eksplodować pod wpływem słabego ogrzania.

Radiografia. Działanie radiograficzne nowych substancji promieniotwórczych jest niezwykle silne. W każdym jednak razie sposób operowania polonem i radem jest w zasadzie odmienny. Polon działa tylko w zupełnie bliskiej odległości od kliszy; ekrany stałe znacznie zmniejszają ten wpływ; praktycznie niszczy go już ekranik bardzo cienki (np. szklany o grubości 1 mm). Rad natomiast wywołuje skutki podobne z odległości znacznie większej. Działanie radiograficzne promieni radu można zaobserwować z odległości przechodzącej 2 m i nawet wtedy, gdy substancja radonośna zawarta jest w rurce szklanej. Promieniami w warunkach tych czynnymi są grupy β i γ . Z powodu rozmaitej ich zdolności przenikania przez ciała otrzymać można podobne radiogramy, jak zapomocą promieni Röntgena. Metale są w ogólności nieprzezroczyste za wyjątkiem glinu, który dość łatwo przepuszcza te promienie. Natomiast niema znacznej różnicy w przezroczystości pomiędzy tkanką mięsną a kostną. Można działać z wielkiej odległości i posiłkując się przytem źródłem o bardzo małych wymiarach; radiogramy otrzymuje się wówczas bardzo delikatne. Dobrze jest dla zwiększenia wyrazistości radiogramu skierować w bok promienie β przy pomocy pola magnetycznego i działać samymi tylko promieniami γ . Promienie β , przechodząc przez przedmiot radiografowany, ulegają pewnemu rozproszeniu, przez co kontury przedmiotu na kliszy stają się mniej wyraźnymi. Po usunięciu promieni β , trzeba naturalnie czas ekspozycji kliszy znacznie przedłużyć, lecz zato otrzymuje się znacznie lepsze rezultaty. Dla zdjęcia radiogramu z przedmiotu, np. z portmonetki, przy pomocy kilku

¹⁾ Giesel. Ber. 1903, str. 347. — Ramsay i Soddy. Phys. Zeitschr. 15 września, 1903.



centygramów soli radowej, zawartej w rurce szklanej i umieszczonej w odległości 1 m od płyty czulej, przed którą znajduje się przedmiot, trzeba dużo czasu (fig. 10). Natomiast z odległości 20 cm od płyty to samo źródło daje podobny skutek już w ciągu godziny. W bezpośrednim sąsiedztwie preparatu promieniotwórczego obraz na kliszy powstaje natychmiastowo.

Skutki fizjologiczne. Promienie radu działają na naskórek. Wpływ ten, spostrzeżony przez Walkhoffa, potwierdzony został przez Giesela, a później przez Becquerela i P. Curie ¹⁾.

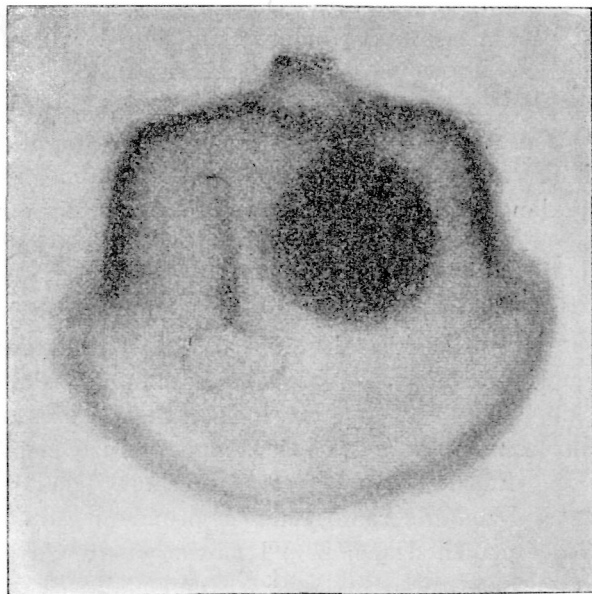


Fig. 10.

Jeżeli na skórze umieścimy ciekłą torebkę z celulozid lub z kauczuku, zawierającą sól radową, silnie promieniotwórczą, i pozostawimy przez czas pewien, to na skórze ukaże się zaczerwienienie albo zaraz lub też dopiero po pewnym czasie, tem dłuższym im promieniotwórczość preparatu była słabsza lub działanie krótsze; plama ta czerwona zjawia się w miejscu, które wystawione było na działanie promieni. Nadwrażenie skóry podobne jest do oparzelizny. W niektórych razach tworzy się pęcherz. Jeżeli ekspozycya trwała nazbyt długo, to powstaje rana, gojąca się niezwykle długo. W jednym z doświadczeń p. Curie położył sobie na ramieniu preparat względnie słabo promieniotwórczy i przetrzymał go w ciągu 10 godzin. Zaczerwienienie ukazało się prawie natychmiastowo; nieco póź-

¹⁾ Walkhoff. Phot. Rundschau, październik 1900. — Giesel. Ber. d. d. chem. Ges. XXIII.—Becquerel i Curie. Compt. rend. CXXXII, str. 1289.



niej ukazała się rana, która goiła się przez 4 miesiące. Naskórek został całkiem zniszczony i zaledwie bardzo powolnie z trudnością odnawiał się, pozostawiając jednak widoczną bliznę. Oparzelizna od radu działającego na skórę w ciągu $1\frac{1}{2}$ godziny zjawiała się dopiero po 15 dniach; powstał bąbel, który zagoił się dopiero po 15 dniach. Inna znów oparzelizna od radu, działającego w ciągu jedynie 8 minut, zjawiała się dopiero po 2 miesiącach w postaci plamy czerwonej ze skutkiem nieznacznym. Rad powoduje zmiany podobne na skórze nawet poprzez metale, lecz skutek bywa słabszy. Dla uchronienia się od wpływu radu, należy unikać starannie zatrzymywania preparatu radowego na sobie przez czas dłuższy, lub też zamykać go w skrzynce ołowianej.

Wpływ promieni radu na skórę badał dr. Danlos w szpitalu św. Ludwika, celem zastosowania do leczenia niektórych chorób skórnych, podobnie jak to się praktykuje zapomocą promieni Röntgena lub ultrafioletowych. Rezultaty wypadły zachęcająco; naskórek częściowo zniszczony od radu odrastał z powrotem w stanie zdrowym.

Działanie radu przenika głębiej od działania światła, a przytem sama metoda jest daleko prostsza, niż ze światłem lub promieniami Röntgena.

Giesel zaobserwował wpływ na liście roślin, które zółkną i więdną od działania radu.

Ten sam badacz odkrył również fakt następujący. Jeżeli preparat radonośny umieścimy w bliskości powieki zamkniętej lub na skroni, to w oku powstanie wrażenie światła, które zapełnia całe wnętrze oka ¹⁾. Zjawisko badane było przez Himstedta i Nagla ²⁾. Uczeni ci stwierdzili, że substancje oka fosforyzują pod wpływem promieni radu, i to właśnie jest powodem światła odczuwanego. Ślepi z siatkówką nienaruszoną wrażliwi są na promienie radu, podczas gdy ślepi z siatkówką chorą nie odczuwają wcale wrażeń świetlnych, powodowanych przez rad. Promienie radowe utrudniają lub tamują rozwój mikrobów ³⁾, lecz wpływ ten nie jest zbyt silny. Niedawno temu p. Danysz stwierdził, że promienie radowe działają energicznie na rdzeń pacierzowy i na mózg. Po godzinnem wystawieniu na promienie radu następuje u zwierząt paraliż, i zwykle umierają one w ciągu dni kilku ⁴⁾.

Wpływ temperatury na promieniowanie. Nie wiele jest jeszcze do powiedzenia o zależności promieniotwórczości ciał od temperatury. Wiemy już, że promieniowanie pozostaje bez zmiany w niskiej nawet temperaturze. P. Curie ⁵⁾ umieścił w powietrzu ciekłym rurkę szklaną, zawierającą chlorek baru radonośny. Świecenie substancji nie ustępowało w tych warunkach. W chwili, kiedy rurkę wydobywał z osrodka zimnego, wydawało się nawet, jakoby była bardziej świecąca, niż w temperaturze zwy-

¹⁾ Giesel. Naturforscherversammlung. Monachium, 1899. ²⁾ Ann. d. Physik. IV, 1901. ³⁾ Aschinas i Caspari. Ann. d. Physik. VI, 1901, str. 570. ⁴⁾ Danysz. Compt. rend. 16 lutego 1903. ⁵⁾ Société de Physique. 2 marca 1900.



klej. W temperaturze powietrza ciekłego rad w dalszym ciągu pobudza do fluorescencji siarczany uranylu i potasu. P. Curie przekonał się na zasadzie pomiarów elektrycznych, że promieniowanie, mierzone w pewnej odległości od źródła promieniotwórczości, okazuje tę samą moc niezależnie od tego, czy rad posiada temperaturę zwykłą, czy też temperaturę powietrza ciekłego.

W doświadczeniach tych rad był umieszczony na dnie rurki; przez otwór górny promienie wychodziły i przenikały przez warstwę powietrza do wnętrza kondensatora. Otóż mierzono wpływ promieni na przewodnictwo powietrza w kondensatorze, czy to pozostawiając rurkę w powietrzu zwykłym, czy też zanurzając ją w powietrzu skroplonym. Rezultaty badania okazały się jednakowe w obu przypadkach.

Ogrzanie radu nie może nigdy zniszczyć całkowicie jego promieniotwórczości. Chlorek baru radonośny, ogrzany aż do stopienia (około 800°), zachowuje promieniotwórczość i świecenie. W każdym jednak razie długie działanie temperatury podwyższonej pociąga za sobą czasowe obniżenie promieniotwórczości; obniżenie to jest bardzo znaczne i wynosić może 75% całkowitego promieniowania; przytem stosunkowo mniej traci się promieni pochłanianych, niż promieni przenikliwych, które są prawie zupełnie zniszczone podczas ogrzewania. Po pewnym czasie promieniotwórczość substancji wraca do stanu, jaki miała przed ogrzaniem, lecz następuje to dopiero po 2 miesiącach od czasu ogrzania.

Promieniotwórczość wzbudzona.

Udzielanie promieniotwórczości ciałom z natury swej nieczynnym. W ciągu naszych badań nad substancjami promieniotwórczymi p. Curie i ja ¹⁾ zauważyliśmy, że wszystkie ciała stają się promieniotwórczymi, skoro przez pewien czas przebywać będą w sąsiedztwie soli radonośnej. W pierwszej naszej publikacji o tym przedmiocie staraliśmy się dowieść, że radioaktywność, w ten sposób powstała w ciałach z natury swej nieczynnych, nie polega na przeniesieniu i osadzaniu pyłu promieniotwórczego na powierzchni ciał. Potwierdzają to nietylko całe szeregi doświadczeń, lecz także prawa, według jakich promieniotwórczość, wywołana w ciałach pierwotnie nieczynnych, znika, kiedy usunie się je z pod wpływu radu.

Nowemu temu zjawisku nadaliśmy nazwę *promieniotwórczości wzbudzonej* (indukowanej).

W badaniach posługiwaliśmy się blaszkami z różnych substancyj, i umieszczaliśmy je w pobliżu soli radonośnej; następnie mierzylśmy ich promieniotwórczość wzbudzoną zapomocą metody elektrycznej. W taki sposób doszliśmy do twierdzeń następujących:

1. Promieniotwórczość blaszki wystawionej na wpływ radu powiększa się wraz z czasem ekspozycji, zbliżając się asymptotycznie do pewnej granicy.

¹⁾ Compt. rend. 6 listopada 1899.



2. Promieniotwórczość blaszki, aktywowanej przez rad i następnie usuniętej z pod jego wpływu, znika po kilku dniach, zbliżając się asymptotycznie do zera.

3. Promieniotwórczość wzbudzona przez jeden i ten sam produkt radonośny w rozmaitych blaszkach nie zależy od natury blaszek; szkło, papier, metale aktywują się jednakowo silnie.

4. Promieniotwórczość wzbudzona w jednej i tej samej blaszce przez rozmaite sole radonośne przyjmuje wartość graniczną tem wyższą, im sól jest bardziej aktywna.

Wkrótce potem Rutherford ¹⁾ ogłosił, że związki toru są również zdolne do wzbudzania promieniotwórczości w ciałach; przyczem odnalazł te same, co powyżej, prawa, a jednocześnie zauważył fakt bardzo znamieny, że ciała naelektryzowane odjemnie aktywują się silniej, niż inne. Rutherford również zaobserwował, że powietrze przepuszczone nad tlenkiem toru, zachowuje w ciągu 10 minut znaczne jeszcze przewodnictwo i w tym stanie udziela promieniotwórczości substancjom nieczynnym, a nadewszystko naładowanym odjemnie. Rutherford dla wytłumaczenia objawów powyższych przyjął, że związki torowe, a zwłaszcza tlenek, wydzielają szczególniejszego rodzaju *emanację promieniotwórczą*, którą może uprowadzać prąd powietrza, i która naładowana jest dodatnio. Emanacya ta ma być przyczyną promieniotwórczości wzbudzonej.

Dorn²⁾ powtórzył z solą barową doświadczenia, wykonane przez Rutherforda nad tlenkiem toru i stwierdził jego spostrzeżenia. Debieerne ³⁾ przekonał się, że aktyn wzbudza silną promieniotwórczość w ciałach umieszczonych obok niego. Podobnie jak dla toru, prąd powietrza unosi ze sobą promieniotwórczość.

Aktywowanie w przestrzeni zamkniętej. Jeżeli doświadczenie nad wzbudzaniem promieniotwórczości zapomocą radu wykonywać będziemy na wolnem powietrzu, to otrzymamy rezultaty niejednakowe. P. Curie i Debieerne ⁴⁾ zauważyli natomiast, że zjawisko to przebiega prawidłowo i zawsze w tenże sam sposób, jeżeli odbywa się w naczyniu zamkniętem, a jednocześnie promieniotwórczość wzbudzona jest intensywniejsza. Niechaj substancya promieniotwórcza znajdzie się w buteleczce szklanej a otwartej w *o* (rys. 11) i umocowanej w środku naczynia. Rozmaite płytki *A, B, C, D, E* rozmieszczone wewnątrz naczynia, stają się promieniotwórczemi, już po jednym dniu ekspozycyi. Promieniotwórczość płytek będzie jednakowa bez względu na substancję płytki (ołów, miedź, szkło, ebonit, wosk, tektura, parafina), a tylko dla tej powierzchni okaże się większą, pod którą większa będzie wolna przestrzeń.

¹⁾ Philos. Mag., Styczeń i luty 1900.

²⁾ Abhandl. Naturf. Ges. Hala.

rzerwiec 1900.

³⁾ Compt. rend. 30 lipca 1900 i 16 lutego 1903.

⁴⁾ Compt.

cend. 4 marca 1901.



Jeżeli doświadczenie powyższe powtórzy się wobec zamkniętej buteleczki, to nie zauważymy nawet śladów promieniotwórczości wzbudzonej. Promienie radu nie biorą bezpośrednio udziału w wytworzeniu promieniotwórczości. Do podobnego wniosku prowadzi eksperyment z blaszką *D*; jest ona oddzielona grubym ekranem ołowianym *PP* od buteleczki, a jednak okazuje taką samą promieniotwórczość, jak *B* i *E*.

Radioaktywność rozsiewa się w powietrzu stopniowo, od substancji promieniującej, aż do ciała indukowanego; może ona nawet przebywać rurki włoskowe niezwykle wąskie. Jeżeli zastąpimy sól radonośną przez jej roztwór wodny, to promieniotwórczość wzbudzona objawi się w ciałach intensywniej i bardziej prawidłowo.

Ciecze są również zdolne do nabywania promieniotwórczości wzbudzonej. Można na przykład czystą wodę uczynić promieniotwórczą, jeżeli się ją pomiesci w naczyniu zamkniętem obok roztworu soli radonośnej.

Niektóre substancje zaczynają świecić po wstawieniu ich do podobnej przestrzeni aktywnej (substancje fosforyzujące i fluoryzujące, a także szkło, papier, bawełna, roztwory soli). Siarczek cynku fosforyzujący szczególnie w tych warunkach błyszczy.

Jakąkolwiek będzie substancja, którą aktywujemy w przestrzeni zamkniętej, zawsze jej promieniotwórczość wzbudzona wzrastać zacznie z początku aż do pewnej granicy, zawsze tej samej, jeżeli tylko doświadczenie prowadzimy z tym samym preparatem radonośnym i w tym samym przyrządzie.

Wartość graniczna promieniotwórczości wzbudzonej jest niezależna od natury i od ciśnienia gazu, zawartego w przestrzeni aktywnej (powietrze, wodor, dwutlenek węgla).

Wartość graniczna promieniotwórczości wzbudzonej w ciałach w tej samej przestrzeni zależy wyłącznie od ilości radu, jaka znajduje się w stanie rozpuszczonym, i zdaje się być do niej proporcjonalna.

Zachowanie się gazów w zjawisku promieniotwórczości wzbudzonej. *Emanacja*. Gazy, zawarte w przestrzeni zamkniętej wobec soli radu lub jej roztworu, stają się promieniotwórczemi. Własność ta nie ustępuje z gazu nawet, jeżeli się go wyciągnie pompką i zbierze oddzielnie w probówce. Ścianki probówki okażą się jednocześnie promieniotwórczemi i szkło probówki zacznie świecić w ciemności. Aktywność i świecenie probówki znikają po pewnym czasie całkowicie, choć bardzo powoli; jeszcze po miesiącu można w nich zaobserwować promieniotwórczość.

Z początku naszych badań p. Curie i ja ¹⁾ wydobyliśmy gaz z blendy

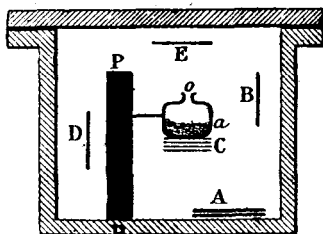


Fig 11.

¹⁾ Rapports au Congrès de Physique 1900.



smolistej przez jej ogrzewanie; był on bardzo silnie radioaktywnym, lecz również, jak w doświadczeniach poprzednich, aktywność jego zmniejszała się powoli aż do całkowitego zaniku.

Zarówno dla toru, jak dla radu i aktynu, objaw promieniotwórczości wzbudzonej, rozprzestrzenia się powoli od substancji czynnej poprzez gaz aż do ścianek naczynia, gdzie gaz jest zawarty; własność aktywowania przenosi się wraz z gazem gdy się go wypompuje i przeprowadza do innego naczynia. Energia promieniotwórcza jest więc zawarta w gazie pod jakąś postacią szczególną. Rutherford przypuszcza, że pewne ciała promieniujące wydzielają emanację czyli gaz materyalny, który posiada promieniotwórczość. Ten to gaz posiada własność udzielania promieniotwórczości ciałom, z którymi jest w styczności. Ciała wysyłające emanację są: rad, tor i aktyn.

Zanikanie promieniotwórczości wzbudzonej. Ciało stałe, aktywowane przez rad w przestrzeni zamkniętej, traci stopniowo swą aktywność skoro wydobyte zostanie na wolne powietrze. Prawo zaniku jest z początku nieco skomplikowane, lecz upraszcza się po 2 lub 3 godzinach i od tej chwili aktywność zmniejsza się o połowę swej wartości co każde 28 minut¹⁾; prawo to graniczne jest charakterystyczne dla ciał stałych, aktywowanych przez rad.

Naczynie zamknięte, aktywowane przez rad, który następnie został z niego usunięty, traci swą aktywność daleko powolniej aniżeli przedmioty pozostawione na wolnym powietrzu. Można na przykład wykonać doświadczenie z rurką szklaną, połączyć ją z naczyniem, zawierającym roztwór soli radu, następnie przeciąć komunikację przez zalutowanie końców rury. Mierzy się natężenie promieniowania, wysyłanego przez zewnętrzne ścianki rury. Pomiar stwierdził, że natężenie w tych warunkach zmniejsza się do połowy co każde 4 dni, i to niezależnie od warunków doświadczenia (rozmiarów naczynia, natury ścianek, charakteru gazu wewnątrz rury, czasu trwania komunikacji i t. p.). Temperatura nie ma tu również żadnego znaczenia, jak to potwierdziły doświadczenia czynione w temperaturach od -180° do $+450^{\circ}$.

Niektóre jednak ciała stanowią wyjątek; do nich należą: celulozoid, parafina, kauczuk i t. p. W powietrzu tracą one swą wzbudzoną przez rad promieniotwórczość daleko powolniej.

Ciała stałe z promieniotwórczością wzbudzoną przez aktyn tracą ją podobnie jak poprzednie, tylko nieco powolniej²⁾, ciała aktywowane przez tor tracą promieniotwórczość znacznie wolniej, mianowicie połowę co każde 11 godzin.

W doświadczeniach tych energia radioaktywna, zawarta w gazie, powoduje promieniotwórczość ścianek. Jeżeli usunie się gaz z wnętrza rury, czyniąc w niej próżnię, zauważy się od tej chwili daleko szybszy zanik aktywno-

¹⁾ Curie et Danne. Compt. rend. 9 lutego, 1903.
16 lutego 1903.

²⁾ Debiérne. Compt. rend.



ści ścianek, które wtedy zmieniają swą promieniotwórczość według prawa poprzednio przytoczonego, t. j. o połowę co każde 28 minut. Ten sam rezultat ma miejsce, skoro się gaz czynny wewnątrz rurki zastąpi przez świeży gaz obojętny. Prawo zmniejszania się o połowę co każde 4 dni jest zatem charakterystycznym dla energii radioaktywnej, zawartej w gazie aktywowanym przez rad. Przyjmując sposób wyrażania się Rutherforda powiedzieć można, że co każde 4 dni znika połowa emanacyi.

Emanacya toru jest nieco innej natury i zanika daleko szybciej, zmniejszając się do połowy co minutę i 10 sekund. Emanacya aktynu niszczy jeszcze prędzej, gdyż obniżenie do połowy następuje już w ciągu kilku sekund.

Powietrze atmosferyczne, według badań Elstera i Geitla, zawiera w małej ilości emanację radioaktywną, podobną do tych, które pochodzą od ciał promieniotwórczych. Emanacya ta zdaje się być identyczną z emanacją radu.

Gazy wydzielające się z niektórych wód mineralnych zawierają trochę emanacyi, podczas gdy powietrze zawarte w wodach morskich i rzecznych nie zdaje się jej zawierać.

Natura emanacyi. Według Rutherforda¹⁾ emanacya ciała radioaktywnego jest to gaz radioaktywny, który wydziela się z tego ciała. Pod wielu względami emanacya istotnie zachowuje się jak gaz materialny. Tak np., jeżeli połączymy naczynie, zawierające emanację z naczyniem, które jej nie zawierało, to emanacya dyfunduje z pierwszego naczynia do drugiego i podział emanacyi między naczyniami odbywa się jak dla zwykłego gazu, który idzie za prawem Mariotta i Gay Lussaca, jeżeli przyjmniemy, że promieniowanie każdego naczynia jest proporcjonalne do ilości zawartej w niem emanacyi.

Emanacya dyfunduje wzdłuż rurki długiej i cienkiej według praw dyfuzyi gazu zwykłego; współczynnik dyfuzyi emanacyi w powietrzu jest niezbyt różny od współczynnika dla dwutlenku węgla.

Rutherford i Soddy dowiedli, że emanacye radu i toru kondensują się w temperaturze powietrza płynnego jak gazy skraplające się. Weźmy dwa naczynia (rys. 12) *B* i *C* komunikujące ze sobą zapomocą kranu *R'* i z roztworem radu zapomocą kranu *R*. Oba te naczynia zawierają emanację. Zamknijmy kran *R* i otoczmy naczynie *C* powietrzem skroplonem. Po pewnym czasie cała ilość emanacyi będzie skondensowana w naczyniu *C*, i jeżeli wówczas przetniemy komunikację *R'*, a potem wyjmemy przyrząd z powietrza ciekłego, to zobaczymy, że naczynie *B* nie zawiera emanacyi, a naczynie *C* zawiera jej więcej, niż poprzednio. Doświadczenie to jest bardzo piękne, jeżeli naczynia szklane *B* i *C* są wewnątrz pokryte warstwą siarczku cynkowego fosforującego, który przepysnie świeci pod wpływem emanacyi.

Jednakże emanacya radu różni się od zwykłego gazu w tem, że niknie

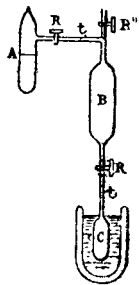


Fig. 12

¹⁾ Rutherford, Phil. Mag. Luty 1900.



sama przez się w zalutowanem naczyniu szklanem. Dotąd nie stwierdzono jeszcze ani ciśnienia emanacyi ani charakteryzującego ją widma. Przenika ona także z wielką łatwością przez szparki, przez które zwykłe gazy dyfundują bardzo powoli. Wreszcie nie zauważono dotąd, aby temperatura kondensacyi zależała od ilości emanacyi zawartej w naczyniu danej objętości, jak to ma miejsce dla gazów.

Ramsay i Soddy znaleźli, że gazy wydzielane przez rad zawierają hel, i że ten gaz tworzy się stopniowo wobec emanacyi radu¹⁾. Odkrycie to nasuwa wniosek, że emanacya jest gazem nietrwałym, i że hel jest jednym z produktów jej dezagregacyi.

Emanacye radu i toru nie ulegają wpływowi różnych energicznych odczynników chemicznych. Rutherford i Soddy porównują je z tej przyczyny do gazów z grupy argonu.

Promieniotwórczość cieczy i roztworów radu. Ciecz każda staje się promieniotwórczą, skoro umieścimy ją w przestrzeni aktywowanej; wyjmijmy ją ztamtąd na otwarte powietrze, a płyn straci bardzo szybko swą aktywność. Natomiast w naczyniu zamkniętem tracić będzie swą własność powoli, zmniejszając ją co każde 4 dni do połowy; wynik ten każe przypuszczać, że energia radioaktywna nagromadza się zarówno w cieczy, jak i w gazie pod postacią jednakową. Roztwór soli radonośnej zachowuje się w sposób analogiczny. Najpierw trzeba zwrócić uwagę na fakt, że roztwór soli radowej nie jest bardziej promieniotwórczy od czystej wody, umieszczonej razem z nim w przestrzeni zamkniętej, o ile naturalnie równowaga między nimi się już ustaliła. Gdybyśmy wydobyli teraz roztwór soli radonośnej na otwarte powietrze, to stałby się prawie inaktywnym; lecz zamknijmy go znów w naczyniu, to pocznie nabierać powoli promieniotwórczości i po jakichś piętnastu dniach dojdzie do swej wartości granicznej, która może być bardzo znaczna. Natomiast roztwór aktywowany, nie zawierający radu, traci promieniotwórczość na powietrzu i nie nabiera jej już z powrotem, kiedy go zamkniemy w naczyniu jakimkolwiek.

(Dok. nast.).

Dział patentowy.

PATENTY ZAGRANICZNE.

Przyrządzenie do druku odpornych farb pigmentowych.

Brak odpowiednich środków, utrwalających farby metaliczne (pigmenty) na tkaninie, powstrzymuje rozpowszechnienie się efektownego druku o świetnym połysku, jaki jedynie zapomocą proszków metali daje się osiągać. Owe środki utrwalające prócz zamocowania farby na włóknie, mają inne jeszcze zadania do spełnienia, to jest muszą ją uczynić odporną na wpływy mechaniczne: prasowanie, tarcie, szcztokowanie, trze-

¹⁾ Ramsay i Soddy, Phys. Zeitschr. 15 września 1903.



panie, jako też na wpływy chemiczne: pranie w wodzie w mydle, na działanie alkaliów, kwasów i t. p. Sama farba ma być podatna do druku; powinna wysychać łatwo po wydrukowaniu i nie wywoływać obwódok (aureoli) dookoła rysunku barwnego, lecz pozostawiać kontury rysunku czyste i możliwie ostre.

Wszystkim wymaganiom powyższym zdaje się w zupełności odpowiadać będzie środek utrwalający, opisany w patencie niniejszym. Dla jego przygotowania topimy żywicę razem z kauczukiem lub gutaperką i następnie masę rozpuszczamy w odpowiednich płynach.

Z żywicy, wyjąwszy kalafonię, może być użyta jedna lub mieszanina z kilku następujących: mastyks, sandaraka, kopal, galipot, damara. Do żywicy stopionej wrzucamy rozdrobnione kawałki kauczuku lub gutaperki, ogrzewając nieustannie, dopóki się nie utworzy płyn jednolity, który czy w stanie gorącym, czy też po wystudzeniu, rozpuszczamy w jednym lub w mieszaninie dwu i więcej rozpuszczalników, jak np. benzyna, chloroform, siarczek węgla, terpentyna, aceton, olej lniany, pokost lniany, olej mako- wy, olej orzechowy i t. p. Roztwór po przefiltrowaniu, odbarwieniu odpowiednimi środkami i pozostawieniu na pewien czas w spoczynku, mieszamy z proszkiem metalowym. Farbą w ten sposób przyrządzoną drukujemy albo ręcznie, albo zapomocą maszyny na tkaninie lub papierze.

Odkrywcy stwierdzili, że topienie żywicy z kauczukiem jest nieodzowne i nie daje się zastąpić przez zwyczajne rozpuszczenie części składowych wprost w rozpuszczalnikach i następne zmieszanie; niewątpliwie bowiem podczas topienia w wysokiej temperaturze następuje przemiana kauczuku, skutkiem której farba drukarska nabiera pożądanych własności.

P r z y k ł a d: do 2 cz. stopionej żywicy damara wrzucamy powoli, nieustannie mieszając, 1 cz. kauczuku, pociętego na drobne kawałki, a gdy masa staje się zupełnie jednolita, rozpuszczamy ją w 6 cz. terpentyny, lub mieszaniny terpentyny z olejem albo pokostem lnianym. Następnie do 100 cz. roztworu tego wsypujemy 15 cz. proszku brązowego (glinu metalicznego i t. p.), mieszając dokładnie. Tkaninę po zadrukowaniu suszymy na mansardach albo też na gorących bębnych.

(Pat. niem. 146 805, 11/III-1902. Angielska manufaktura wyrobów wełnianych, dawn. Oldroyd i Blakeley w Grünberg (Śląsk). *igb.*

Przegląd literatury chemicznej.

Bezpośrednie tworzenie się ciała optycznie czynnego.

Jeżeli w reakcyi wytworzyć się ma ciało optycznie czynne, to zawsze w znanych nam przypadkach powstaje produkt optycznie nieczynny, składający się zgodnie z teorią van't Hoffa z mieszaniny jednakowych ilości lewo- i prawo-skrętnego stereoizomeronu. Z podobnej mieszaniny nieczynnej, czyli z podobnego połączenia racemicznego oddzielne izomery odosobnić można kilku sposobami, np. zapomocą bakteryj, które jedną tylko odmianę pożerają, dalej przez cząstkową krystalizację soli alkalicznych i t. d.

Natomiast organizmy żyjące wytwarzają odrazu jedną tylko odmianę optyczną, w czem upatrywaćby można było różnicę zasadniczą pomiędzy czynnością organizmu a reakcyami, dokonywanymi w pracowni chemicznej. E. Fischer podniósł sprawę podobnej syntezy asymetrycznej na drodze czysto chemicznej. Przyznać trzeba, że pierwszą taką syntezę wykonał Markwald. Wyszedł on z kwasu metylo-etylomalonowego

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_5 > \text{C} < \begin{array}{l} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{array} \end{array}$$
 Wszystkie kwasy malonowe podczas ogrzewania wydzielają CO_2



przechodzą w kwas jednokarbonowy, $\text{CH}_3 > \text{C}_2\text{H}_5$, kwas waleryanowy, o jednym węglu niesymetrycznym; zależnie od tego, który z karboksylów ulegnie rozkładowi otrzymuje się kwas albo d- albo l-waleryanowy. W warunkach zwykłych obie modyfikacje powstają jednocześnie i w ilościach jednakowych. Wzmocnijmy natomiast którykolwiek z karboksylów, to utworzy się wtedy jedna tylko modyfikacja kwasu waleryanowego. Markwald w tym celu użył brucyny; daje ona z kwasem metylo-etylo-malowym dwie izomeryczne sole kwaśne, z których jedna jest trudno w wodzie zimnej rozpuszczalna. Po ogrzaniu jej do 170°C . wydzielił się CO_2 i produkt reakcji okazał się lewoskrętnym; zawierał on 10% kwasu l-waleryanowego. Reszta stanowiła mieszaninę l- i d-kwasów, czemu się dziwić nie można, gdyż w podobnie wysokiej temperaturze mogły mieć miejsce przeskakiwania grup.

Z produktu reakcji Markwald wydzielił nadmiar kwasu l-waleryanowego zapomocą soli srebra. Praca więc niniejsza rozwiązała kwestyę syntezy asymetrycznej. (Markwald. Ber. d. d. chem. Ges. 37, 1904. str. 349). *K. J.*

Oznaczenie ciał organicznych w wodzie i filtrowanie jej przez papier.

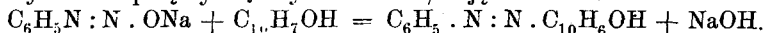
Lenormand zwraca uwagę chemików na poważne błędy, jakie wyniknąć mogą w oznaczeniach substancyj organicznych w wodzie, jeżeli się ją uprzednio filtruje przez papier. Z papieru bowiem przechodzi do wody spora ilość ciał organicznych; tak np. w wodzie o zawartości 1,7 mg ciał organicznych w litrze znalazł po pierwszym prze-filtrowaniu przez papier zawartość 7,8 mg w litrze, czyli więcej niż 4-krotną ilość pierwotnej. Dopiero po 10-krotnym przemyciu filtru papierowego, zawartość substancji organicznej w wodzie filtrowanej się nie zmieniła. Nawet najlepsze filtry nie pozbawione są tej przykrej cechy. Lenormand radzi więc wodę, w której chcemy oznaczyć substancje organiczne, pozostawiać do wyklarowania w spokoju na 48 godzin, zamiast ją filtrować

(Lenormand. Bul. de la soc. Chim. de Paris 31—32, str. 139). *K. J.*

Dwuazowanie nitrobenzolu.

Nie tylko anilina z kwasem azotawym lecz także nitrobenzol z wodorowemi związkami azotu prowadzą do dwuazobenzolu, jak to w poniższej pracy dowiedli Bamberger i Wetter. Do podobnie „odwróconego“ dwuazowania posługiwali się oni amidkiem sodu $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{Na}$, związkiem bardzo reakcyjnym. Daje on z nitrobenzolem sól sodową dwuazobenzolu: $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{N} \cdot \text{Na} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{ONa} + \text{H}_2\text{O}$.

Dwuazotat sodowy łatwo ulega rozkładowi i wytwarza się zaledwie w ilości nieznaczonej. Jeżeli natomiast reakcyę prowadzimy w obecności β -naftolu, to dwuazotat sodowy natychmiast połączy się z tym ostatnim, dając barwnik:



Wydajność barwnika wogóle jest niewielka. Bamberger i Wetter nie opracowywali swej metody w celu zwiększenia wydajności, bo w technice byłaby ona zbyt droga.

(Bamberger i Wetter. Ber. d. d. chem. Ges. 37, str. 629).

Sekcja chemiczna.

W dn. 12 marca r. b. Sekcja chemiczna odbyła zwykle swe posiedzenie. Protokół odczytano i przyjęto. Przewodniczący zawiadzał obecnych do uczczenia pamięci

zmarłych Tadeusza Kowalskiego i Kazimierza Chojuńskiego.

Następnie p. K. Sławiński streścił swą pracę oryginalną, wykonaną w politechni-

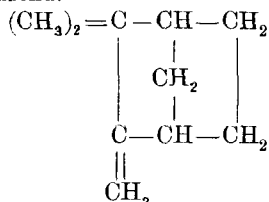


ce warszawskiej „O produktach działania kwasu podchlorawego na kamfen“.

Terpeny należą do bardzo rozpowszechnionych substancyj w świecie roślinnym. Dawniej uważano terpeny za produkt odpadkowy rośliny, podobnie jak mocznik lub kwas hipurowy w państwie zwierzęcem. Francuscy jednak uczeni przypisują terpenom ważne znaczenie fizyologiczne, polegające na własności ich kondensowania tlenu. Inni znów badacze przypisują znaczenie zapachowi terpenów, przez co roślina przynęca owady w okresach kwitnienia. W technice produkty z grupy terpenów, jak terpentyna, kamfora i inne, mają bardzo poważne znaczenie.

Pod względem teoretycznym terpeny są związkami ze wszechmiar ciekawymi, stoją bowiem na granicy pomiędzy ciałami tłuszczowymi a aromatycznymi,

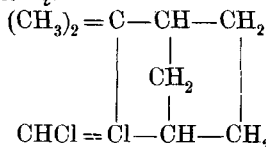
Baeyer, Wallach, Tiemann i inni usiłowali podać wzory strukturalne dla terpenów. Większość jednak wzorów w tej grupie dopiero w 1894 r. została ustalona przez prof. Wagnera. Wzory jego utrzymały się dotąd. Jedyne co do wzoru kamfenu:



prof. Wagner twierdził, że wymaga on jeszcze opracowania i potwierdzenia, to też wszystkie usiłowania prof. Wagnera i jego współpracowników były skierowane w ostatnich czasach ku opracowaniu kamfenu, do tego szeregu prac należy i praca prelegenta o działaniu kwasu podchlorawego na kamfen.

Produkty reakcji p. S. oddzielał przez destylację i otrzymał substancję ciekłą oraz stałą. Destylat ciekły okazał się mieszaniną monochlorków kamfenu; działano na nie octanem srebra. Jeden z chlorków,

nierozkładający się octanem srebra, posiada budowę:



i przyłącza brom, dając produkt krystaliczny o składzie: $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{Cl} \cdot \text{Br}_2$. Drugi z chlorków z octanem srebra dał octan, z którego przez zmydlenie powstał alkohol krystaliczny o składzie $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$. Sam chlorek nie został jeszcze dotąd izolowany.

Teraz przystąpiono do zbadania produktu stałego, który okazał się mieszaniną chlorku i chlorhydrynu kamfenu. Nie udało się ich całkiem rozdzielić przez krystalizację. Działano więc stężonym ługiem sodowym. Pozostał nierozłożony chlorek kamfenu: $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{Cl}_2$. Drugi z produktów przeprowadzono w bezwodnik, z którego pod działaniem kwasów wytworzono aldehyd, a ten znów przez utlenienie przeprowadzono w kwas kamfenilanowy.

Przez działanie znów bezwodnika octowego na mieszaninę krystaliczną w rurach zatopionych w temp. 140° otrzymano dwa produkty: 1) mieszaninę monochlorokamfenów tych samych, jakie powstawały podczas bezpośredniego działania kwasu podchlorawego na kamfen i 2) octan chlorohydryny kamfenu. Monochlorokamfen mógł w tym razie powstać przez odjęcie wody od chlorohydryny lub przez wystąpienie HCl z chlorku kamfenu; octan zaś prawdopodobnie powstawał z chlorohydryny, posiadając grupę wodorotlenową w położeniu pierwszorzędowym.

Na skutek pracy niniejszej prelegent wyciąga wniosek, że otrzymane rezultaty nie znajdują się w sprzeczności ze wzorem strukturalnym, podanym przez profesora Wagnera dla kamfenu.

W zakończeniu posiedzenia p. Goldsobel referował ciekawsze prace z ostatniego zeszytu „Ber. d. d. chem. Ges.“.

Obecnych było osób 15.



Wiadomości bieżące.

Handel towarami chemicznymi w okręgu moskiewskim w ciągu roku 1903. W „Wiest. fin. prom. i trgov.“ umieszczone jest sprawozdanie o rynku towarami chemicznymi w okręgu moskiewskim w ciągu r. 1903. Sprawozdanie ubolewa nad złym stanem rynku wskutek niekorzystnych (!) warunków okręgu tamtejszego w porównaniu z okręgami: nadbałtyckim i polskim. Rok 1903 ma być jeszcze gorszy, niż poprzednie gdyż wskutek, jak twierdzi sprawozdanie, taryf kolejowych (różniczkowych i dla wagonów—cystern) konkurencji zewnętrzni coraz bardziej wypierają fabrykantów moskiewskich i zmuszają ich do ciągłego zmniejszania produkcji.

Kwas siarczany o 52° Bè. w butlach szklanych trwał w cenie od 50 do 55 kop. za pud bez naczynia. Więksi odbiorcy (duże fabryki manufakturowe) kupowali nie w naczyniach szklanych lecz w cysternach i płacili po 48 kop. za pud. Kwas siarczany 66° Bè. w naczyniach szklanych z fabryk moskiewskich po 85—90 kop. za pud, gdy w wagonach—cysternach z Kr. Pol., Rygi lub Rossyi południowej po 68—70 k. Kwas siarczany dymiący o zawartości 20 22% SO₂ płacono od 1 rb. 25 kop. do 1 rb. 35 kop. bez naczynia. W końcu roku ubiegłego pomiędzy fabrykantami kwasu siarczanego dymiącego nastąpiło zjednoczenie, aby, jak powiadają, niedopuszczyć do dalszej zniżki ceny tego produktu.

Kw. solny 19 — 20° B. dla dostaw całorocznych po 63—65 kop., w partjach drobnych po 70 kop. za pud bez naczynia.

Kwas azotowy 32° ceniono od 2 rb. do 2 rb. 25 kop.; 36° B. 2 rb. 75 kop. do 3 rb.; 40° B. 3 rb. 50 — 75 kop. za pud bez naczynia.

Esencja octowa 80% dostarczana bywa na rynek moskiewski głównie przez fabryki polskie; cena od 6 rb. 50 kop. do 7 rb. za pud z naczyniem.

Sól cynowa trzymała się na poziomie od 12 rb. 60 kop. do 14 rb. 75 kop., zależnie od rynku cynowego.

Sól ołowiana była w cenie 4 rb. 40 do 8 kop. za pud.

Siarczan żelazawy 48—55 kop.

Siarczan miedzi obniżył się z 4 rb. 60 k. na 4 rb. 25 kop.; w końcu roku 1903 pojawił się na rynku produkt tani (3 rb. 80 — 91 kop.), lecz zanieczyszczony, który powodował zniżkę cen. Produkt zagraniczny spadł z 4 rb. 80 kop. do 4 rb. 40 kop.

Siarczan sodu w dawnych latach był w nadmiarze; w roku zeszyłym z powodu zwiększonego zapotrzebowania ze strony hut szklanych ceny uległy zwwyżce z 40 do 45 kop., a nawet do 50 kop.

Siarczanu glinu dostarczają głównie fabryki entelejewskie i „Uszkowa i Eftanowicza“ z Rygi; cena na chem. czysty od 1,15 do 1,30, w końcu roku spadła do 1,20 rb.; za nieoczyszczony produkt płacono 1 rb., a w końcu roku 90 kop za pud. W latach ostatnich zauważyć się daje zmniejszenie się zapotrzebowania na chemicznie czysty siarczan glinu ze strony fabryk manufakturowych.

Alun trwał w mierze po 1,35 do 1,50 za pud, a to wskutek trwającej i nadal umowy pomiędzy fabrykantami.

Cukier ołowiany głównie szedł od Sachsa z Warszawy i od Meyera z Rewla, którzy dawną pomiędzy sobą umowę zachowali; ceny trzymały się w ciągu roku na jednakowej wysokości, 7 rb. za pud; w dostawie większej 2% skonta.

Nitryt z początku roku był po 6 rb., obniżył się do 5 rb. 80 kop. za pud.

Amoniak 25%-owy techniczny stał mocno, na wysokości 3 rb. 30—40 kop. bez naczynia; chem. czysty 3 rb. 65 kop. za pud.

Taniny dostarczały niemal jedynie fabryki w obrębie pań. ross. i ceny, wskutek spadku cen na galasówki, również zmniejszyły się; tanina ziarnista z 21,50 obniżyła się do 20 rb.; „ekstrakt“ z fabryki Meyera z 26 do 24 rb.; lekka z 30 do 27 rb. za pud. Towaru zagranicznego wwieziono bardzo mało.

Chromiany wyrabiane są jedynie przez dwie fabryki: Uszkow i S-ka oraz braci Złokazów. Ceny z początku roku zwykle: za sól potasową 7,50, za sodową 6,60 rb. za pud. Raptownie podskoczyły w jesieni wskutek wstrzymania produkcji do cen 12 rb.; dopiero kiedy w grudniu pojawił się towar zagraniczny, ceny spadły prawie do poziomu pierwotnego, 8 rb. za sól potasową i 6,80 za sodową.

Zapotrzebowanie kw. winnego pokrywano przez wyrób fabryk miejscowych, z zagranicy nie sprowadzano. Cena wahała się od 25 do 24 rb. za pud.

Chlorek bielący dostarczany przez fabr. Uszkow i S-ka w cenie 1 rb. 50 — 70 kop. za pud, a przez fabr. Lubimow, Solvay i S-ka oraz fabr. „Elektron“ po 1 rb. 30—35 kop. za pud.

Soda zwykła prażona trzymała się bez zmiany, 1,23 rb. w beczkach i 1,23 rb. w workach za pud.

Soda kaustyczna pochodziła głównie z fabryk miejscowych, o towarze zagranicznym jakoś nic nie było słyhać. Ceny: Uszkowa 2 rb. 50 — 70 kop., Lubimowa, Solveya i S-ki 2 rb. 65 — 75 kop. za pud.

Biel ołowiana wyrabia w Moskwie jedna tylko fabryka Sauina; głównie biel oło-



wianą dowożono z gub. jarosławskiej. Cena 3,50 rb. do 4,50 rb. za pud czystej bieli ołowianej.

Minię dowożono z Jarosławia, Rewla i Rygi po cenach 2 rb. 50 kop. do 3 rb. 20 k. za pud.

Grafit do pewnego stopnia w niektórych razach może zastąpić inne rodzaje smarów. Wiedzano o tem oddawna, stosowano go jednak dość rzadko. Takie domieszki w graficie, jak kwarc, rudy żelaznego i t. d., zabardzo ścierają smarowane części maszyn. Obecnie robione w Ameryce próby wykazały podobno do 80% oszczędności na kosztach smarowania grafitem, nie zawierającym szkodliwych domieszek; nie zauważono psucia się smarowanych części, dodaje go się w ilości 3 do 6% do olejów cylindrowych.

Acetylen, przepuszczany przez kw. azotowy (c. wł. 1,12), daje według L. Mescarelliego oprócz rozmaitych innych produktów w substancję wybuchową o p. t. 78°, łatwo się rozpadającą i pozostawiającą twardej produkt $C_{11}H_2N_2O_3$ oraz płyn żółty $C_{12}H_{22}N_2O_3$. Samej substancji wybuchowej odpowiada wzór $C_{11}H_2N_6O_7$.

Nowy gatunek przędzy, zwanej „Barbantina“, dostarczają w Brezylji rośliny „Pito“ i „Coarauta“ z rodzaju Ricinus. Wynalazca sposobu przędzenia tego materiału, August Cambraia, uzyskał od rządu brazylijskiego przywilej na fabrykację. Na wystawie w Rio Janeiro w r. 1903 pokazywał on włókno i tkaniny z barbantyny.

Fabryka „Hollard“ preparatów specjalnie magnezooorganicznych powstała w Amsterdamzie.

Farby ołowiane. Związek malarzy niemieckich podał prośbę do parlamentu, aby prawnie wzbronił stosowania farb ołowianych.

Z Kielu donoszą, że pomiędzy miasteczkami Heidem i Hemmingstedtem natrafiono na obfite źródła ropy, ma być ona w wysokim gatunku.

Komisya Noblowska ma zamiar założenia w Sztokholmie instytutu fizycznego i chemicznego.

Wwóz tkanin do Japonii w r. 1903 znacznie zmalał w porównaniu z rokiem poprzednim. Wwieziono załedwie połowę tego, co w 1901 r. Zmniejszenie dotyczy

przeważnie towarów, pochodzenia niemieckiego i francuskiego; wwóz z Szwajcaryi prawie się nie zmienił. Upadek wwozu tłumaczy się silnym rozwojem japońskiego przemysłu tkackiego, który prawdopodobnie z czasem owaładnie rynkami wschodniemi.

Niemiecki przemysł lniany wobec wojny rossyjsko-japońskiej, zdaniem sfer właściwych, narażony być może na pewne niepowodzenia. Grozi mu nie przyrost produkcji w pań. ross., lecz przerwy w transportowaniu, wywołane większym zapotrzebowaniem lokomotyw i wagonów rossyjskich dróg żelaznych do celów wojennych.

Cena wszystkich, wyłącznie japońskich, towarów, szczególnie kamfory, poszła w górę. W całym szeregu produktów japońskich, jak agar-agar, olejek miętowy, wośki japońskie, widać zwyżkę o 5 do 10%. Tendencya i dla tranu japońskiego jest silna.

Cena szellaku. Od pewnego czasu szellak bardzo zdrożał. Zwykła londyńska cena wahała się między 60 f. st. a 100 f. st. za centuar, w ostatnich miesiącach roku zeszłego podniosła się do 160 f. st., a w końcu stycznia r. b. doszła do 240 f. st. Zapasy artykułu tego w Londynie spadły z normalnej ilości około 40000 do 9000 skrzyń. Dowóz z Kalkuty prawie ustał. Jestto sztuczne wyśrubowanie ceny, mające jednak naturalne podstawy w spadku wytwórczości szellaku indyjskiego, a wpłynęły na to ogromne pożary krzaków szellaku w Indyach; następstwem tego jest zdzierstwo tubylców, którzy chcą wynagrodzić sobie spowodowane pożarami niedobory w produkcji.

Dochody fabryk. Belgijskie tow. metalurgiczne poł.-uralskie w gub. ufańskiej w r. 1902/3 (5 r. oper.) straciło 820547 rb. Kapitał zakładowy 3240740 rb.

Tow. komarowskich kopalni i południowo-uralskich hut w gub. ufańskiej w 1902/3 r (3 r. oper.) straciło 306684 rb. Kapitał akcyjny 5 mil. rb.

Tow. amurskich kopalń złota w roku 1902/3 (3 r. oper.) dało dochodu 538603 rb. Dywidenda 13,8%. Kap. akc. 3 mil. rb. amortyzacyjny 9390 rb.

TREŚĆ: Badanie ciał radioaktywnych, p. Maryę Skłodowską-Curie (c. d.). — Dział patentowy. — Przegląd literatury chemicznej. — Sekcya chemiczna. — Wiadomości bieżące.

Wydawca J. Leski

Redaktor Br. Znatowicz

