

CHEMIK POLSKI

CZASOPISMO

POŚWIĘCONE WSZYSTKIM GAŁĘZIOM CHEMII
TEORETYCZNEJ I STOSOWANEJ

Nr 27.

6 lipca (23 czerwca) 1904 r.

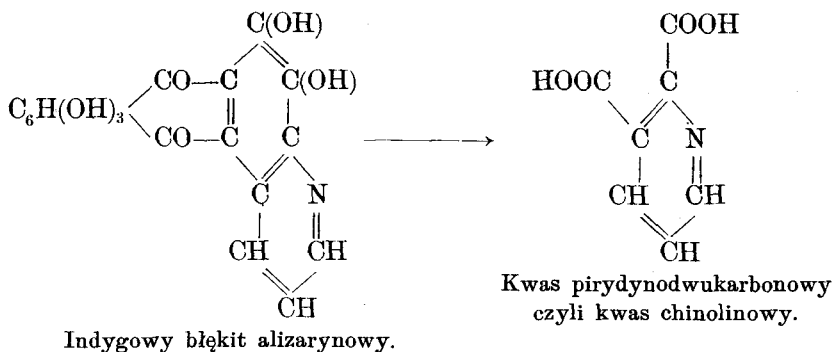
Rok IV

O błękitie alizarynowym i jego pochodnych.

(Dok.)

Przez d-ra Stefana Kuglera.

Utleniając barwniki powyższe, zapomocą kwasu azotowego, Graebe i Philips wydzielili ten sam kwas pirydynodwukarbonowy, który również powstaje przez utlenienie chinoliny:



Utlenueniu podlegają obadwa pierścienie benzolowe; jeden z nich daje początek grupom karboksylowym kwasu chinolinowego.

W ten sposób wzór, wyprowadzony przez Graebego dla błękitu alizarynowego, jeszcze raz uzasadniony został; to też budowa połączenia tego nie podlega obecnie najmniejszej wątpliwości.

Błękit przedstawia się w postaci brązowo-fioletowego, nadzwyczaj trudno w wodzie rozpuszczalnego proszku. Z alkaliemi tworzy roztwory, zabarwiając je na niebiesko. Z tlenkiem chromowym daje piękną, nadzwyczaj trwałą ląkę niebieską. Z powodu swojej trudnej rozpuszczalności w wodzie, pozwala się tylko z trudnością utrwalić na włóknach; dlatego też początkowo znalazł znacznie mniejsze zastosowanie w farbiarstwie, aniżeli się spodziewano ze względu na jego cenne własności. Z tego powodu wynikła potrzeba przemiany błękitu alizarynowego w odmianę łatwo rozpuszczalną. Podjęte w tym celu badania doprowadziły w r. 1881 H. Bruncka do wynalezienia ła-



Za zbiorów Biblioteki Głównej Politechniki Łódzkiej

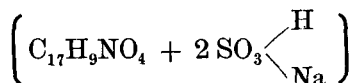
two rozpuszczalnych połączeń błękitu z kwaśnym siarczynem sodowym. Odpowiednią metodę opatentowała w tymże roku Bad. fabr. aniliny i sody. Nowy barwnik wprowadzony został do handlu pod nazwą błękitu alizarynowego S. Sposób otrzymania jest następujący:

Miałko roztarty błękit, w postaci 10—12% pasty, tak jak w handlu się znajduje, miesza się z 25—30% roztworem, 30° B (1,25 cięż. wł.), kwaśnego siarczynu sodowego, poczem pozostawia mieszaninę na 8—14 dni w spokoju. Po odfiltrowaniu płynu pozostaje w osadzie niezmieniony błękit alizarynowy, który może być nanowo użyty do powyższej operacji. W przesączu natomiast znajduje się nowe połączenie. Przez strącenie zapomocą soli kuchennej lub odparowanie w próżni, otrzymuje się błękit S w formie krystalicznej.

Barwnik ten tworzy czerwono-bronzowy, w wodzie nadzwyczaj łatwo rozpuszczalny proszek. W stanie suchym jest bardzo trwały; może być ogrzany do 150° bez jakiegokolwiek obawy, że straci na wadze lub stanie się nierozpuszczalnym. Roztwory wodne natomiast zaczynają się rozkładać już w 60°; przez gotowanie zaś rozpad następuje nadzwyczaj szybko i jednocześnie wydziela się błękit alizarynowy.

Roztwory błękitu S i octanu chromowego zmieszane razem nie dają osadu; dopiero w temp. 60—70° następuje tworzenie się niebieskiej laki chromowej. Na powyższej własności polega łatwe i pewne zastosowanie błękitu S w farbiarstwie i drukarstwie tkanin, przyczem barwnik zostaje spożytkowany całkowicie. Odznacza się on nadzwyczajną trwałością; pod względem zaś odporności na działanie światła, chloru i mydła przewyższa indygo. Stopień zabarwienia można z łatwością dowolnie regulować, i otrzymywać także same odcienie jak od najlepszych gatunków indyga.

Graebe, który również analizował błękit alizarynowy S, stwierdził, że jedna cząsteczka tego ostatniego łączy się z dwiema cząsteczkami kwaśnego siarczynu sodowego:



Z punktu widzenia teoretycznego ważnem było rozwiązanie pytania—czy zdolność łączenia się kwaśnego siarczynu sodowego z błękitem alizarynowym tłumaczy się charakterem tego ostatniego, jako połączenia chinolinowego, czy też jako pochodnej antrachinonu.

H. Brunck i Graebe przekonali się, że zarówno alizaryna jako też i purpuryny nie posiadają własności łączenia się z siarczynami kwaśnymi. Chinolina natomiast tworzy związki krystaliczne, nadzwyczaj łatwo rozpuszczalne w wodzie. Roztwory tychże rozkładają się podczas ogrzewania do 60—70° w ten sam sposób, jak roztwory błękitu alizarynowego S.

Badania powyższe dowiodły, że zarówno w chinolinie jako też i w błękitcie alizarynowym S jedynie grupa azotowa posiada zdolność reagowania z siarczynami kwaśnymi.



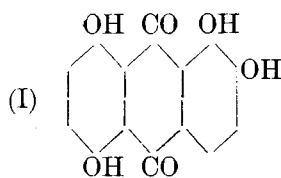
Oprócz błękitu alizarynowego, czyli dwuoksyantrachinolinochinonu, znany jest obecnie cały szereg pochodnych wyżej utlenionych, które z tego ostatniego mogą być otrzymane. Odkrycie owych barwników zawdzięczamy René Bohnowi. Badacz ten, przez mniej lub więcej silne ogrzewanie z kwasem siarkowym, przeprowadził błękit w błękitną zielen alizarynową, w zielen alizarynową oraz w indygowy błękit alizaryny. Wynalezienie bardziej utlenionych barwników antrachinolinowych wzbogaciło chemię organiczną w nową metodę; znaleziony został mianowicie sposób bezpośredniego wprowadzenia wodorotlenku do pierścienia aromatycznego zapomocą kwasu siarkowego. Badaniem wyżej wymienionych barwników zajmowali się Mühlert, Schmidt i Gatterman.

Podług danych, dostarczonych przez Gattermana i Schmidta, błękitna zielen alizarynowa zawiera kwas jednosulfonowy błękitu alizarynowego, zielen zaś alizarynowa, podług tychże, izomeryczny z pierwszym kwas sulfonowy. Oprócz tego — zmienne ilości czterooksyantrachinolinochinonu. Główną jednakowoż część składową zieleni stanowi kwas trójoksyantrachinolinochinonosulfonowy.

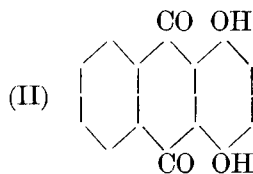
Indygowy błękit alizarynowy składa się przeważnie z mieszaniny pięcio- i czterooksyantrachinolinochinonu, częściowo w stanie wolnym, po części zaś w postaci kwasu sulfonowego. Ilość kwasów sulfonowych wynosi przeszło 50%. Kwasy powyższe odznaczają się nierozpuszczalnością w nitrobenzolu.

Wynalezioną przez siebie metodę, zastosował następnie Bohn wspólnie z E. Schmidtem do alizaryny oraz innych oksyantrachinonów. Metodę powyższą udoskonalił następnie R. Schmidt przez dodanie kwasu borowego. Tworzy on z oksyantrachinonami etery, chroniące je od dalszego utlenienia.

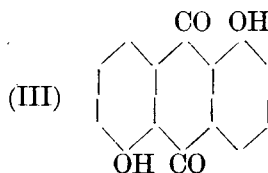
Z produktu, otrzymanego przez Bohna z alizaryny, Graebemu udało się wydzielić czterooksyantrachinon, identyczny z chinalizaryną. Ciała to posiada więc budowę: (I)



Ze spostrzeżeń, poczynionych przez Gattermana i Schmidta, stało się widocznem, że utlenienie może być jeszcze dalej posunięte. Chinalizaryna np. przez ogrzewanie z kwasem siarkowym do 200° przechodzi w końcu w sześcioksyantrachinon.



Również i antrachinon, podług Schmidta i Gattermana, ogrzewany ze stężonym kwasem siarkowym i borowym, daje łatwo najpierw chinizarynę, następnie zaś purpurynę. (II)

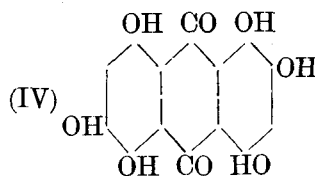


Erytroantrachinon, traktowany dymiącym kwasem siarkowym, tworzy początkowo antrarufinę (III), potem, przez energiczniejsze działanie —

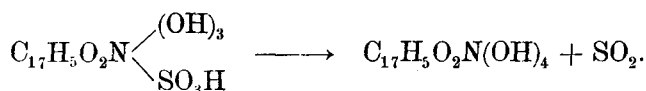


błękit antracenowy (IV).

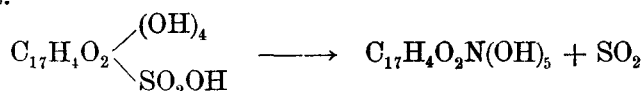
Pod działaniem bogatego w bezwodnik kwasu siarkowego na błękit alizarynowy tworzą się najpierw związki pośrednie, które, tracąc następnie bezwodnik siarkawy, dają pochodne z większą zawartością wodorotlenów. Tego rodzaju połączenia izolowane zostały przez Schmidta i Gattermana z alizaryny, uważane zaś są przez tych ostatnich jako estry kwasu siarkowego.



Graebe i Philips są zdania, że w pojedynczych przypadkach grupa sulfonowa może wprost przez utratę bezwodnika siarkawego zamienić się w wodorotlenową; np. przemiana kwasu trójoksyantrachinolinochinonosulfonowego w czterooksyantrachinolinochinon polega na odszczepieniu dwutlenku siarki.



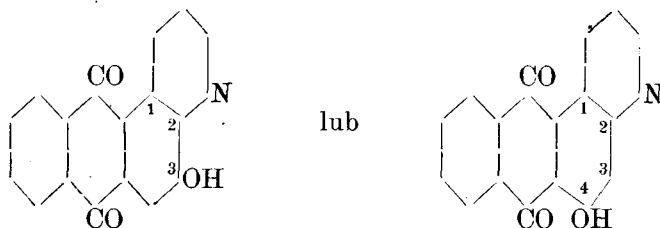
W sposobie tworzenia się pięciooksyantrachinolinochinonu reakcja ta się powtarza:



Z zieleni alizarynowej oraz z błękitu indygowego alizarynowego Graebe i Philips wydzielili trój-, cztero- i pięciooksyantrachinolinochinony.

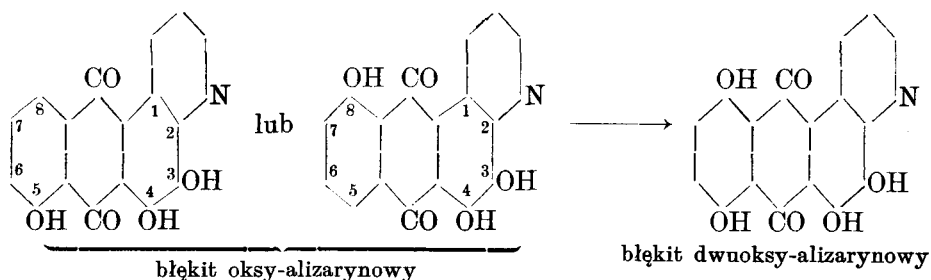
Czterooksypochodna została otrzymana przez Schmidta z chinalizaryny w ten sam sposób, jak błękit z alizaryny.

Jednooksyantrachinolinochinon otrzymali Graebe i Philips, podobnie jak Lieberman oksyantrachinon z alizaryny. Do syntezy użyty został amido-oksyantrachinolinochinon. Grupa amidowa została wyrugowana przez dwuazowanie i gotowanie z alkoholem absolutnym. Oksyantrachinolinochinon prawie zupełnie nie rozpuszcza się w wodzie; w eterze zaś i benzolu—nieznacznie z żółto-brązowym zabarwieniem. Alkalia dają piękne fioletowe roztwory. Prace jednakowoż Graebego i Philipsa nie wyjaśniły w sposób należyty pytania, który mianowicie atom tlenu zostaje wyrugowany. Pozostaje więc dla hydroksylu wybór położenia trzeciego lub czwartego.



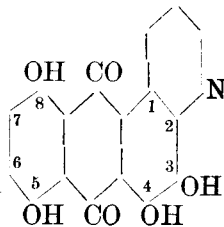
Trójksoyantrachinolinochinon został otrzymany przez Schmidta i Gattermana zapomocą ogrzewania błękitnej zieleni alizarynowej z kwasem solnym lub siarkowym. Przez sublimowanie daje igły niebiesko-fioletowe. W alkaliach rozpuszcza się z zabarwieniem niebieskiem. Od błękitu alizarynowego różni się znamienne zachowaniem się swoim względem wodnego roztworu amoniaku. Podczas gdy błękit już na zimno z łatwością się rozpuszcza, trójksoyantrachinolinochinon nawet w wyższej temperaturze nie przechodzi do roztworu.

Ponieważ kwas sulfonowy powyższej pochodnej, czyli zieleni alizarynowa, przechodzi pod wpływem dalszego działania kwasu siarkowego w czterooksoyantrachinolinochinon, przeto trzecia grupa wodorotlenowa musi zajmować położenie piąte lub ósme:



Czterooksoyantrachinolinochinon znajduje się w niewielkiej ilości w technicznej zieleni alizarynowej, z której przy pomocy wrzącego benzolu może być otrzymany. Po ostygnięciu płynu wydziela się w postaci kryształów ciemnoniebieskich.

Identyczny z powyższym barwnik otrzymali Schmidt i Gatterman z chinalizaryny przez jej nitrowanie oraz przeprowadzenie nitroproduktu w odpowiednie połączenie chinolinowe. Synteza powyższa dowiodła, że ciało to jest 3, 4, 5, 8 czterooksoyantrachinolinochinonem.

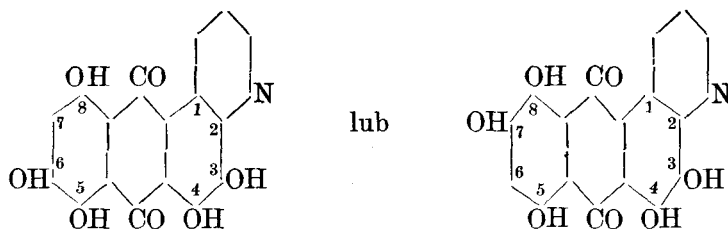


W wodzie, alkoholu, eterze i benzolu nie rozpuszcza się prawie wcale, najłatwiej stosunkowo w gorącym nitrobenzolu. Sublimuje się, dając igły niebieskie. Zarówno w zimnym, jak też i w ciepłym wodnym roztworze amoniaku jest nierozpuszczalny. Z alkaliami tworzy roztwory niebieskie.

Ostatnim produktem działania kwasu siarkowego na błękit alizarynowy jest pięciooksoyantrachinolinochinon. Tworzy w nitrobenzolu rozpuszczalną składową część indygowego błękitu alizarynowego. Został wydzielony przez Graebea i Philipsa.

Ponieważ pomiędzy produktami pośrednimi znajduje się 3, 4, 5, 8 czterooksoyantrachinolinochinon, przeto Graebe i Philips wyrazili przekonanie, że w tej pięciooksypochodnej antrachinolinochinonu grupy wodorotlenowe zajmują położenie 3, 4, 5, 6, 8 lub 3, 4, 5, 7, 8.

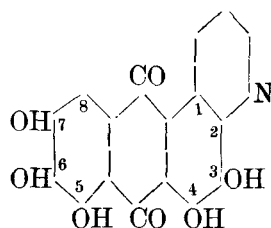




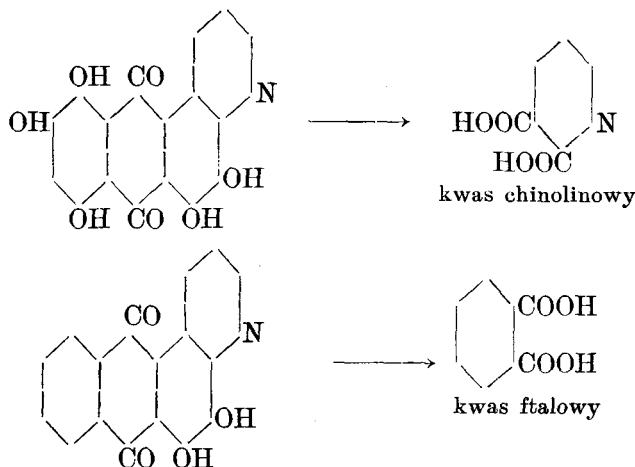
trzecia znów możliwość jest bardzo nieprawdopodobną.

Ciało to tworzy ciemnoniebieskie kryształy nie dające się sublimować. W alkoholu, eterze i benzolu z trudnością się rozpuszcza, natomiast stosunkowo łatwo w alkaliach oraz wodnym i spirytusowym roztworze amoniaku, z niebieskim zabarwieniem. Nadmiar alkaliów strąca sole koloru niebieskiego.

Powyżej przytoczone, nader cenne badania Graebego, wyjaśniły całą grupę barwników oksy-antrachinolinochinonowych.



Oprócz tego Graebe zwrócił uwagę na następujący ciekawy szczegół. Z chwilą kiedy wodorotlen wstąpi do pierścienia benzolowego w błękitie alizarynowym, nie zawierającego dotąd tlenu, tenże podczas utleniania zostaje zniweczony, pozostaje natomiast pierścień pirydynowy, jako trwalszy. Wręcz odwrotnie zachowuje się błękit alizarynowy, dający przez utlenienie kwas fталowy, przyczem zniweczeniu ulega pierścień z azotem. Np:

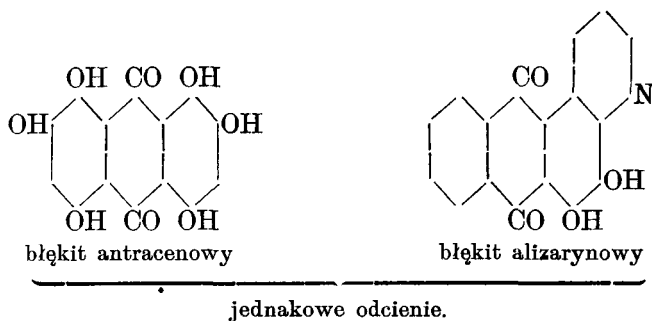


Okoliczność powyższa dowodzi, że zarówno hydroksylowanie jako też i wprowadzenie grupy sulfonowej następuje w pierścieniu benzolowym, a nie w pirydynowym.

Graebe i Philips zrobili również jeszcze następujące spostrzeżenia: Zauważyli mianowicie, że barwa pochodnych hydroksylowanych antrachinonu,

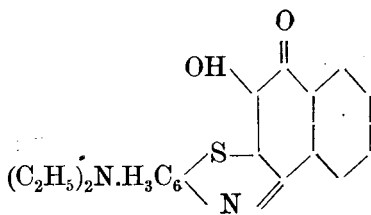


zarówno w stanie wolnym, jak i w postaci soli, staje się tem ciemniejszą im więcej grup wodorotlenowych wstępuje do cząsteczki, przechodząc stopniowo od koloru żółtego do czerwonego, wreszcie niebieskiego. Na barwę zaś pochodnych antrachinoliny wywiera, jak się okazuje, również znaczny wpływ obecność pierścienia pirydynowego, ponieważ błękit alizarynowy i sześciooksyantrachinon dają prawie jednakowe zabarwienia.



Na zakończenie artykułu niniejszego pozwolę sobie zauważyć, że tak zwany brylantowy błękit alizarynowy, wyrabiany przez fabrykę Bayera i S-ki nie jest barwnikiem alizarynowym, lecz tiazyną:

Barwnik ten powstaje przez połączenie β naftochinonu z nitrosodwuetyloaniliną, w obecności tiosiarczuanu sodu oraz kwasu octowego. Odznacza się dużą trwałością; z powodu zaś swej niskiej ceny konkuruje skutecznie z błękitem alizarynowym.



Przez promieniotwórczość do poglądu na rozwój materji.

(Dok.)

Prześledzimy poszczególne stopnie rozpadania się trzech pierwiastków: uranu, toru i radu.

U r a n. Crookes odkrył, że z soli uranu daje się wydzielić silnie promieniotwórczą cząstka, gdy pozostała reszta soli prawie pozbywa się swej promieniotwórczości; z biegiem czasu promieniotwórczość pierwszej zanika, natomiast druga, pozostawiona samej sobie, stopniowo zwiększa radioaktywność i przechodzi wreszcie do stanu pierwotnego, z którego znów da się usunąć cząstka silnie promieniotwórcza; i tak dalej bez końca. Kilka innych jeszcze faktów zmusiły do przyjęcia poglądu, że atom uranu rozpada się, wysyła promienie α i przechodzi w pierwsze stadyum, w atom nowego pierwiastku, uranu X; ten ostatni ulega w dalszym ciągu rozkładowi z wyrzucaniem



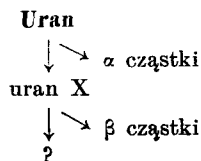
prawdopodobnie tylko cząstek β . Jaki jednocześnie produkt rozpadu tworzy się z uranu X, dotąd nie zostało jeszcze zbadane.

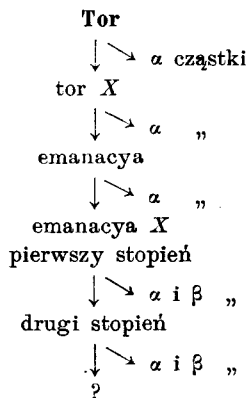
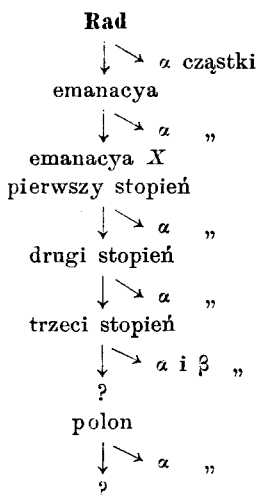
To r. Wyłącznie jest zasługą Rutherforda i Soddyego odkrycie wszystkich stopni przejściowych rozpadu atomu toru. Roztwór azotanu toru, zadany amoniakiem, osadza słabo promieniotwórczy wodzian toru; w roztworze natomiast zostaje silnie aktywna reszta. Użyjmy do strącenia węglanu lub fosforanu sodu zamiast amoniaku, a w osadzie nagromadzi się cała promieniotwórczość i płyn nie będzie jej posiadał zupełnie.

Podobnie jak dla uranu, osad od strącenia amoniakiem stopniowo sam z siebie podnosi znacznie promieniotwórczość, aby dojść do stanu pierwotnego; równocześnie promieniotwórczość silnie aktywnego roztworu opadnie do zera. I znów rozpuszczając osad w kwasie azotowym i dodając amoniaku, zdołamy rozdzielić go na części słabiej i mocniej aktywne. Musimy uznać wciąż odbywający się rozpad atomu toru i powstawanie z niego atomu pierwiastka nowego, toru X, bardzo zbliżonego do toru, lecz różniącego się niestrącalnością przez amoniak. Ilość toru X w roztworze jest tak mała, że po odparowaniu płynu nie zdołalibyśmy jej nawet zważyć; z grama toru powstałoby zaledwie $\frac{1}{3} 000\ 000\ 000\ 000\ 000\ g$ toru X. Poznajemy go po własności promieniotwórczej, po wydzielaniu cząstek α , bo tor X nie trwa długo; rozpada się na atomy drugiego stopnia przemiany, na tak zwaną emanację. Jest to gaz szczególnego rodzaju; mimo również znikomo drobnej jego ilości, poznano, że na podobieństwo innych gazów kondensuje się w temperaturze niskiej (-150°), przyczem posiada pewną prężność pary; wreszcie ulega prawu Henryego i rozprzestrzenia się w gazach według praw ogólnych. Emanacja, której atomy nie są naelektryzowane, wydziela znów cząstki α i rozpada się na atomy emanacji X, zwanej także promieniotwórczością wzbudzoną; cząstki jej są elektrycznie naładowane; osiadają one na powierzchni ciał, obdarzonych zwłaszcza ładunkiem elektrycznym ujemnym; rozkładają się w dalszym ciągu i promieniają, czyniąc wrażenie, jakoby sam przedmiot był promieniotwórczy. Z emanacji X tworzy się drugie stadyum, z którego już niewiadomo, co się wytwarza.

R a d. Nie znamy dotąd radu X. Pierwszem jego stadyum jest emanacja, odmienna we własnościach od emanacji torowej. Istnieje dużo powodów, aby emanację radową uznać za gaz materyalny; oto w temperaturze -130° kondensuje się i, jak każde ciało, posiada swą prężność pary; można ją nawet destylować z jednego naczynia do drugiego; dyfunduje w sposób, podobny do gazów; niejednakowo rozpuszcza się w ciałach, np. w nafcie 25 razy lepiej niż w wodzie. Nadewszystko jednak przekonywają dopiero co ogłoszone doświadczenia (Compt. rend. № 23 z 6 czerwca 1904 r.) Ramsaya i Soddyego; nie chcąc przerywać biegu myśli, przytoczymy je szczegółowo nieco dalej, tymczasem podajemy, że objętość emanacji, wytworzonej z 70 mg bromku radu, zajmuje pod ciśnieniem zwykłym objętość $0,0254\ cm^3$ i że emanacja podlega prawu Boylea Gay-Lussaca, t. j. zmniejsza swą objętość odwrotnie proporcjonalnie do ciśnienia.

Emanacja jest pierwiastkiem promieniotwórczym; wydziela promienie α i przechodzi w atomy emanacji X, osadzającej się na ciałach i powodującej promieniotwórczość indukowaną. Trzy znane stopnie kolejnego rozpadu emanacji X; pewne, choć niezbyt jeszcze przekonywające względy, zdają się przemawiać za faktem, że polon jest następnym stopniem rozkładu.





Wszystkie wymienione stopnie przejścia mają jednakową własność i dość szybko giną; zanikanie w nich promieniotwórczości jest miarą szybkości ich rozpadu. Dla każdej substancji aktywnej istnieje wielkość λ , która wskazuje, jaka część substancji ulega rozkładowi w ciągu sekundy; np. dla emanacji toru $\lambda = 1/87$, to znaczy, że w sekundę 87-ma część emanacji torowej zanika. Stała ta nazywa się stałą promieniotwórczości; wylicza się ją ze spadku promieniowania substancji.

Niezmierznie ciekawa jest wielkość odwrotna, czyli $1/\lambda$; oznacza ona w sekundach przeciętną długość życia substancji promieniotwórczej i jest dla każdej z nich wielkością tak samo niezmienną i charakterystyczną, jak ciężar atomowy dla atomów trwałych. Oto przeciętne długości życia ($1/\lambda$) dla każdego z pierwiastków zanikających:

emanacya z aktynu	5,7 sekund
" z toru	87 "
" X z radu	
stopień trzeci	43 minuty
emanacya X z toru	
stopień drugi	16 godzin
emanacya z radu	5 dni 8 godzin
tor X	5 " 19 "
polon	ok. 16 miesięcy (?)
aktyn	?
rad	ok. 1200 lat
tor }	ok. 1 000 000 000 lat
uran }	

Znaleźliśmy szereg nowych pierwiastków niestabilnych; dotąd za mało znamy ich własności chemiczne i ich ciężar atomowy, aby móc je umieścić w układzie peryodycznym. O ich istnieniu nikt nie może już powątpiewać.

Każdego mimowoli zatrzyma tu pytanie: dlaczego tylko drobna cząstka atomów pierwiastku aktywnego ulega w danej chwili zamianie, dlaczego nie całość rozpada się odrazu, podobnie np. do rozpadu acetylenu lub rtęci piorunującej? Przeciwnie nawet stała promieniowania, λ , jest niezależną od najgwałtowniejszych nawet czynników

chemicznych i fizycznych. Objaśnienie tego faktu charakterystycznego podał J. J. Thomson (por. *Chemicz Polski* t. 4, str. 30): podobnie jak w gazie nie wszystkie cząsteczki posiadają jednakową prędkość postępową, lecz najrozmaitszą, w granicach od 0 do nieskończenia wielkiej, tak samo atomy pierwiastku radioaktywnego nie znajdują się w jednym i tym samym stanie energetycznym; atomy, których stan energetyczny przechodzi poza pewną granicę, rozpadają się; wtedy stan równowagi zostaje zakłócony; nowe atomy na ich miejsce wstępują i t. d., dopóki całość nie ulegnie rozpadowi. Od wysokości granicznego stanu energetycznego, poza którym następuje już rozkład atomu, zależy większy lub mniejszy stosunek ilości atomów, rozpadających się, do całości atomów; w torze i uranie jest on daleko mniejszy, niż w radzie. Na czym polega ów stan energetyczny, Thomson bliżej nie wyjaśnia.

Jaki jest ostateczny produkt rozkładu ciał radioaktywnych? Na razie trudno było dać odpowiedź. Rutherford i Soddy rozumowali, że produkt ten powinien się skupić w minerałach promieniotwórczych w ilości już dostatecznej do jego rozpoznania. Stałym towarzyszem minerałów aktywnych jest hel; nie napotymano go natomiast w minerałach niepromieniotwórczych. Rutherford i Soddy powzięli myśl śmiałą, że to hel jest produktem ostatecznym rozpadu.

W roku zeszłym udało się Ramsayowi i Soddyemu wykryć hel widmowo w gazach, wydobywających się podczas rozpuszczania bromku radu w wodzie. Pierwsze to doświadczenie doprowadziło do następnego, że preparat radowy wytwarza w sobie wciąż nowe ilości helu, że jest jakoby nieustającą fabryką tego pierwiastku. Jednocześnie udało się tymże badaczom spostrzedz pojawianie się helu na miejscu zanikającej emanacji. Wieść o zamianie emanacji radowej w hel szybko się rozeszła po świecie.

Doświadczenia powtórzone obecnie zostały z wielką precyzją przez Ramsaya i Soddyego ¹⁾; rezultaty są istotnie ciekawe. Najpierw z gazu, jaki wytworzył się po rozpuszczeniu w wodzie 70 mg bromku radu, usunęto tlen, dwutlenek węgla i prawie wszystek wodór; resztę gazu po wysuszeniu przepompowano do rurki, zanurzonej w powietrzu ciekłym; skondensowała się emanacja i rurka nadzwyczaj silnie świeciła w ciemności. Teraz uczyniono w niej próżnię, aby usunąć resztę gazów nieskondensowanych. Ponieważ emanacja posiada, jak każde ciało materialne, swą prężność pary, przeto w razie nazbyt długotrwałej próżni w rurce, cała emanacja mogłaby się ulotnić. Rurkę wyjęto z powietrza ciekłego i pozwolono emanacji zamienić się z powrotem na gaz. Znalezione, że objętość jej pod ciśnieniem zwykłym wynosi 0,0254 cm³ i że objętość ta zmienia się wraz z ciśnieniem, stosownie do prawa Boylea Gay-Lussaca. Rurkę badano spektroskopowo; ukazało się widmo emanacji; jest ono bardzo zbliżone do widma gazów z grupy argonowej, do której emanacja ze względu na swą absolutność niemal, odporność na wszelkie czynniki chemiczne, w bardzo blizkiem stoi pokrewieństwie. Powoli, obserwując widmo emanacji, zauważono linie helu, którego widmo stawало się coraz to wyraźniejsze i po kilku godzinach zjawilo się w całej pełni. Z emanacji powstawał hel. Obserwowano dalej. Objętość gazu stopniowo malała; po kilku tygodniach przeszła w ledwo dostrzegalną banieczkę, a po miesiącu rtęć zapełniła całkowicie rurkę. Gaz znikł, lecz tylko pozornie. Obniżając poziom rtęci i ogrzewając zlekką rurkę, zdołano zapełnić ją gazem, w ilości, czterokrotnie przenoszącej objętość poprzedniej emanacji. Był to czysty hel; znajdował się w szkle, o czym można się było w jednym z następnych przekonać z zupełną pewnością; szkło rurki po sproszkowaniu i ogrzaniu wydzielilo z siebie hel.

¹⁾ Compt. rend. № 23 z 6 czerwca 1904 r.



Soddy stara się wyjaśnić niezrozumiały ten fakt, przypuszczając, w myśl poglądu Rutherforda, że cząstki α są atomami helu; ponieważ zaś promienie α biegną z szybkością 30 000 km na sekundę, powinny wnikać w szkło, jak w drzewo wnikają kule, wyrzucone z naboju, i tam się zatrzymywać.

Emanacya w rurce znikła całkowicie, co dowodzi, że żaden gaz obcy nie był z nią mieszanym i że pomiary jej objętości, jej zachowania się pod rozmaitemi ciśnieniami odnoszą się tylko do emanacyi, jako do gazu. Uzyskano więc, zdaje się, ostateczny chyba już dowód, że emanacya jest gazem materyalnym. Ramsay pragnie nadać emanacyi nazwę „exradio“ i umieścić ją w rzędzie argonu.

Rzecz co prawda charakterystyczna, że, jak dotąd, tylko z radu zauważono powstawanie helu; tymczasem, w myśl hipotezy Rutherforda, powinien on powstawać we wszystkich przemianach atomu, gdzie odrywają się cząstki α . Strutt¹⁾ znalazł argon i hel w niektórych piaskach monacytowych, nie zawierających wcale ani radu, ani uranu, lecz posiadających tor. Stąd Strutt wywnioskował, że albo rad już całkowicie przeszedł w hel, albo że hel tworzy się również z toru. Na ostateczne rozstrzygnięcie tego pytania musimy jeszcze poczekać.

W podanej powyżej tablicy długość życia radu obliczono na 1200 lat. Ramsay w ostatnio ogłoszonej swej pracy (ibidem) podaje 1050—1150 lat życia radu. Obliczenia dokonał w sposób następujący: w ciągu jednej sekundy 1 g radu wydziela 3×10^{-6} mm³ (liczba wzięta z doświadczenia) emanacyi; objętość 1 g radu w postaci gazu będzie $= \frac{2 \times 11,2}{225} = 0,1$ l = 10^5 mm³, gdzie 11,2 jest objętością w litrach 1 g wodoru a 2 jest mnożnikiem w przypuszczeniu, że rad w stanie gazowym jest jednoatomowy. Z powyższych liczb oraz z danych, że z jednego atomu radu powstaje tylko jeden atom emanacyi (ciężar atomowy tej ostatniej obliczono na 160, ciężar atomu radu = 225) łatwo wyliczyć szybkość zanikania: $\lambda = \frac{3 \times 10^{-6}}{10^5} = 3 \times 10^{-11}$, a stąd czas życia radu: $1/\lambda = \frac{1}{3 \times 10^{-11}} = 3,3 \times 10^{10}$ sekund = 1050 lat.

Wobec tak krótkiego okresu życia należałoby przypuścić, że rad już dawno powinien zagać, że już śladu nie powinno pozostać. Tymczasem on istnieje. Dowodzi to, że rad tworzy się prawdopodobnie wciąż na nowo w takiej ilości, w jakiej go ubywa! Soddy stara się ugruntować przypuszczenie²⁾, że rad jest tylko stopniem rozpadu pierwiastku uranu; rad bowiem tylko w tych minerałach się znajduje, gdzie i uran, a natomiast nieobecny jest w naturalnym siarczanie baru, z którym przecież tak bardzo jest spokrewniony!

Podobnie rzecz się ma z aktynem; jest on jednak za mało jeszcze zbadany; Soddy przypuszcza, że aktyn jest stopniem przejściowym pomiędzy uranem i radem; brak zupełny w tym względzie faktów nadaje mniemaniu podobnemu cechy myśli luźnej.

Prawdopodobnie polon, który w ciągu 16 miesięcy znika zupełnie, musi wciąż bez przerwy tworzyć się w surowej rudzie smolistej i, jak przypuszcza, jest dalszym ciągiem rozpadu emanacyi X trzeciego stopnia.

Fakt nie ulega chyba wątpliwości, że z cięższych coraz to lżejsze atomy powstawały. A może ongi istniała jedna tylko materya najcięższa, z której wszystkie inne powstawały. Uwikłać się tu można w mglistych przypuszczeniach. Gdyby jednak przyjąć, że atomy wciąż od najcięższych ulegają rozpadowi na lżejsze, los świata po wielu, wielu latach byłby zdecydowany. Nadszedłby czas, kiedy elektrony, promie-

¹⁾ Proc. Roy. Soc. 73, str. 191.

²⁾ Die Entwicklung der Materie. F. Soddy. Tłumaczenie z angielskiego.



nie β , zapanowałyby znów we wszechświecie. A może dalsze losy badań nad promieniotwórczością materii wskażą, że jednocześnie, w sposób dla nas jeszcze obecnie niewidzialny i nieuchwytny, z elektronów wciąż tworzą się z powrotem ciężkie atomy; wtedy wyłoni się pogląd, że wszechświat jest ustrojem dynamicznie stałym, który ani początku, ani końca mieć nie będzie, lecz będzie jako system zamknięty, w którym procesy rozkładu i tworzenia się pierwiastków odbywają się w sposób kołowy.

Dział patentowy.

PATENTY ROSSYJSKIE

Opracowane przez J. Bieleckiego i K. Jabczyńskiego.

Usuwanie wody z substancyj roślinnych, zwierzęcych lub mineralnych.

W patencie pierwotnym (№ 7683 p. Chem. Pol. tom III, str. 665) opisany jest sposób usuwania wody zapomocą prądu elektrycznego, który wypycha wodę w kierunku bieguna odjemnego. Obecnie wynalazca, p. B. Schwerin uważa za korzystne prowadzenie elektroosmozy w temperaturze podwyższonej. Np. wilgotna masa torfowa z zawartością 89% wody traci jej około 82% w ciągu $3\frac{1}{2}$ godzin, jeżeli w temperaturze 60°C . przez warstwę masy torfowej grubości 5 cm przepuszczać będziemy prąd elektryczny o natężeniu 0,07 amp. na decymetr kwadratowy.

(Pat. ross. 8689, 22/III-03—28/II-04. B. Schwerin w Berlinie).

Otrzymywanie metalu alkalicznego zapomocą węgliku wapnia.

Przedmiotem patentu jest wyrób metalu alkalicznego z jego fluorku i węgliku wapnia. Np. 64 kg CaF_2 i 116 kg fluorku potasu ogrzewamy do czerwoności w retorcje, z której uprzednio usunięto powietrze, względnie tlen. Najpierw zachodzi wzajemna wymiana z wytworzeniem fluorku wapnia i węgliku potasu. Kiedy temperatura dojdzie do żaru czerwonego węgiel potasu rozkłada się na węgiel i potas, którego pary uchodzą z retorty.

Jeżeli zamiast fluorku potasu wziąć fluoro-krzemian lub wogóle podwójną sól fluorową metalu alkalicznego, np. kryolit, to prócz metalu alkalicznego wytworzy się jeszcze węgiel krzemu lub glinu, które pozostaną w retorcje.

Dotychczas nie udawało się otrzymywać potasu tak tanio, aby mógł on znaleźć dla siebie szerokie zastosowanie w technice; ceny na potas wahały się w czasach ostatnich od 60 do 80 marek za kilogram. Według sposobu, niniejszem opatentowanego, koszt wyrobu potasu przenosić nie będzie kilku marek.

(Pat. ross. 8696, 3/I-02—31/III-04. Fabr. Griesheim-Elektron we Frankfurcie).

Wyrób kalafonii o wyższym punkcie topliwości.

Proponowany w patencie sposób pozwala na wyrób z kalafonii produktu, mogącego zastąpić kopale a nawet bursztyn. Sposób polega na działaniu tlenem na kalafonię w proszku; temperatura podczas reakcyi nie powinna przenosić temperatury topliwości kalafonii. Tlen można uprzednio ozonizować, choć najlepiej posilkować się wprost powietrzem.

W tym celu powietrze przepuszczamy ponad cienką warstwą kalafonii w proszku, starając się aby temperatura stopniowo wzrastała. Działanie powietrza trwa dopóty, aż punkt topliwości żywicy przestanie się już podwyższać. Produkt, podobnie do kopali, nie zupełnie rozpuszcza się w terpentynie i musi być uprzednio przetopiony. Aby jeszcze bardziej podnieść cenne jego własności, wynalazca radzi po przetopieniu i sproszkowaniu poddać go poraz wtóry działaniu tlenu.



Proponowany powyżej sposób stosuje się nie tylko do czystej kalafonii, t. j. czystego kwasu żywcowego, lecz i do jej połączeń z magnezją, wapnem, gliną, tlenkiem cynku, ołowiu lub też manganu, a także do estrów z gliceryną, cukrem trzcinowym lub owocowym i t. p.

(Pat. ross. 8701, 26/II-00—31/III-04. E. Schaal w Niemczech).

Wyrób masy papierowej.

Kora drzewa „Quaice“, rosnącego w Indo-Chinach i Tonkinie w ilościach niezmierzonych, ulega namoczeniu w wodzie w ciągu 8 dni, a następnie zmieleniu, podobnie jak masa ze szmat. Otrzymuje się papier niezwykle biały, cienki i mocny.

(Pat. ross. 8707, 20/XII-02—31/III-04. I. Ferrand we Francji).

Sposób nadawania nieprzemakalności dachówkom.

Dachówka zwykła może pochłonąć do 30% wody na wagę, wskutek czego drewniane pod nią podkłady łatwo ulegają gniciu; napojona wilgocią dachówka staje się przytem niezbyt wytrzymałą na mróz.

Aby niedogodności te usunąć, dachówki w stanie ogrzanym zanurza się najpierw do roztworu: 2 cz. mleka i 1 cz. roztworu mydła w 6—12-krotnej ilości wody, a następnie po wyjęciu pogrąża się do płynu z: 2 cz. siarczanu żelaza, 1 cz. alunu, 2 cz. cementu i 12—18 cz. wody. Mydło i kazein z mleka zostają strącone i wraz z cementem zapełniają pory; dachówka staje się nieprzepuszczalną dla wody.

(Pat. ross. 8727, 28/V-02—31/III-04. F. von Mottoni w Nikolajewie).

Wyrób siarczanu glinu.

Według proponowanego w patencie sposobu glinę, bauksyt i t. p. materyały miesza się z kwasem siarczanym i węglem, a następnie ogrzewa blisko do temperatury rozkładu siarczanu glinu.

Materyały, zawierające glinę, np. kaolin w stanie swym pierwotnym, nie rozkładają się przez kwas siarczany; trzeba je dopiero przepalić. Proces przepalania musi być bardzo ostrożnie prowadzony, gdyż nazbyt wysoka temperatura przepala glinę, a nazbyt niska niedopala; w obu razach produkt rozpuszcza się tylko częściowo. Nawet gdy glina jest dobrze wypalona, trzeba brać nadmiar kwasu siarczanego do rozpuszczenia, co jest ze szkodą dla fabrykacyi. Otóż zastosowano sposób inny; surową glinę lub t. p. materyał miesza się z kwasem siarczanym i ogrzewa do żaru czerwonego, mniej więcej do temp. 700°. Tworzy się odrazu siarczan glinu w postaci bezwodnej i łatwej do rozpuszczenia; roztwór nie zawiera ani nadmiaru kwasu siarczanego, ani też żelaza, siarczan bowiem żelaza rozłożył się już w temp. 500°, dając tlenek. Aby ułatwić rozkład siarczanu żelaza patent radzi do mieszaniny kaolinu z H_2SO_4 dodawać węgla w stosunku 50—75% do ilości żelaza; nadmiaru węgla trzeba unikać, mógłby on bowiem rozłożyć siarczan glinu i spowodować mniejszą wydajność.

(Pat. ross. 8730, 11/IX-02—31/III-04. A. Tedesco w Niemczech).

Konserwowanie drzewa i nadawanie mu ogniotrwałości.

Drzewo staje się ogniotrwałe, jeżeli się go nasyci roztworem siarczanu glinu i później wysuszy. Jednakże nadmiar kwasu siarczanego, zawarty w siarczanie glinu, psuje kolor drzewa podczas suszenia. Wynalazca traktuje uprzednio roztwór siarczanu glinu o 25° B. węglanem magnezu lub amonu dopóki się nie zacznie wydzielać osad i roztworem tym napawa drzewo.

(Pat. ross. 8741, 17/I-02—31/III-04. I. Ferrell w Filadelfii).



Przegląd literatury chemicznej.

Oznaczanie azotu.

Posiadamy jedną tylko metodę oznaczania azotu, możliwą do stosowania we wszystkich przypadkach—jest nią metoda Dumasa, polegająca na oznaczaniu objętości wydzielonego azotu. Natomiast metody oznaczania azotu w postaci amoniaku nie dają się stosować do wielu ciał, jak np. do związków nitrowych, cyanowych, hydrazyn i t. p. Dokładne badania wykazały, że w analizie tych związków często azot nie całkowicie przechodzi w amoniak; ten ostatni zwykle jest wtedy zanieczyszczony aminami. Metoda proponowana przez Débourdeaux ma te zalety, że z pomocą jej całkowity azot wydzieli się w postaci amoniaku i że metoda ta, nie będąc ogólną, daje się jednak stosować do oznaczania azotu w następujących grupach: 1) w związkach tlenowych azotu; 2) w pochodnych hydroksylaminu; 3) w pochodnych nitrowanych, w których pierścieni nitrowany posiada funkcję fenolową; 4) w nitrylach, cyankach i cyankach podwójnych; 5) w amidach i imidach; 6) w aminach, których rodnik posiada funkcję kwasową.

Metoda polega na dwukrotnej destylacji substancji w żelaznym balonie, połączonym ze zmodyfikowanym (szklanym) przyrządem Schloesinga. Za pierwszym razem destyluje się substancję z 50 g krystalicznego tiosiarczku sodu i z 200 cm³ roztworu siarczku potasu. Roztwór ten przygotowujemy, nasycając pewną objętość ługu gryzącego potasowego siarkowodorem i dodając do niej taką samą objętość czystego ługu gryzącego potasowego. Powtórna destylacja ma na celu wydzielenie reszty amoniaku: do suchego osadu, pozostałości od poprzedniej destylacji, dodajemy 25 cm³ ługu gryzącego potasowego i 250 cm³ wody. Wydzielony amoniak zostaje pochłonięty przez kwas solny i może być dokładnie zważony w postaci chlorowodoru. *E. T.*

(Débourdeaux. Bull. de la Soc. Chim. de Paris, 1804, № 10, str. 578).

Oznaczanie zawartości piasku w paszach.

Przepis Ottona Lührsa, polegający na spalaniu 5 g paszy z kwasem siarczanym z zastosowaniem odpowiedniego środka utleniającego, nie nadaje się do szybkiej kontroli ze względu na pienienie się masy, jakie towarzyszy procesowi spalania. Rudolf Mayer podaje sposób, polegający na wyklócaniu 10 g paszy z 20—30 cm³ chloroformu w rozdzielaczu o możliwie krótkiej szyjce wylotowej. Piasek osadza się szybko, podczas gdy przeważna część paszy unosi się do góry. Dolny osad spuszcza się do zważonej parownicy platynowej, przez dekantację oddziela od łuski i praży.

(Chem. Ztg. Nr. 34 XXVIII, str. 406).

L. E.

Kwas solny, jako podstawowa miara w analizie objętościowej.

Kwestya przyjęcia jednego płynu mianowanego, jako podstawowej miary porównawczej dla innych, była przedmiotem obrad V kongresu międzynarodowego dla chemii stosowanej w Berlinie. Dr. W. A. Roth zalecał w tym celu usilnie

$\frac{n}{10} - \frac{n}{20}$ roztwór kwasu solnego, który, odznaczając się stałością swego miana, służyć może jednocześnie jako podstawa acydy- i alkalimetrii, chloro- i jodometrii (sposób jodowo-jodanowy), wreszcie do oznaczania srebra i do nastawiania miana roztworu nadmanganianu potasu (zapomocą nastawionego na kwas solny tiosiarczku sodu). Kwas solny przyrządza Roth z wody i suchego gazu chlorowodorowego; w roztworze tym oznacza zawartość kwasu solnego wagowo zapomocą azotanu srebra, nadmienając przytem, że operować należy z ilością nie mniejszą, niż 1 g chlorku srebra i ciecz, ogrzaną uprzednio do wyklarowania na kąpeli wodnej, przecedzać dopiero po oziębieniu lodem; przemywać dobrze oziębioną wodą. *L. E.*

(Zeit. f. a. Ch. 22 XVII 716).



O oznaczaniu wydajności koksu w węglu kamiennym.

Wiadomo, że wydajność koksu doniosłe ma znaczenie dla oceny gatunku lub zastosowania technicznego danego materiału opałowego. Tymczasem zgodne i porównawcze wyniki wobec różnorodności sposobów badania są trudne do osiągnięcia. Toż samo dotyczy oznaczania „wydajności gazu” materiału opałowego, t. j. tej ilości lotnych części składowych, które się otrzymuje podczas koksowania 100 części materiału, nie zawierającego ani wody, ani popiołu.

W Niemczech, Austrii i Szwajcarii do oznaczenia wydajności koksu stosowany jest powszechnie sposób Mucka, zwany „normalnym”, polegający na tem, że 1 g miało rozrtałego węgla, ogrzewa się w zważonym tyglu platynowym o wysokości nie mniejszej niż 3 cm i średnicy dna nie mniejszej niż 24 mm, przykrytym szczelnie pokrywką. Płomień lampki Bunzena nie może być krótszy niż 18 cm, a dno tygla nie może się znajdować wyżej nad 3 cm od palnika. Skoro tylko ustanie wydzielanie się palnych gazów pomiędzy pokrywką a brzegiem tygla, natenczas przerywa się ogrzewanie, a tygiel po ostudzeniu waży ponownie. W zagłębiu westfalskiem rozpowszechnioną znów jest tak zwana „próba wzdymania”, różniąca się od poprzedniej tem, że odległość palnika od dna tygla wynosi 6–9 cm, a gazy palne wydobywają się przez otwór, zrobiony w pokrywce, o średnicy 2 mm. Sposób ten znacznie dogodniejszy jest od poprzedniego, ponieważ nie wymaga zachowania tak ściśle oznaczonej pozycji tygla.

Dyrekcya belgijskich kolei państwowych w Brukselli poleca zachowanie następujących warunków podczas oznaczenia „wydajności gazu” w węglu i brykietach: tygiel porcelanowy z przykrywką, zawierający 1 g dobrze sproszkowanego węgla tłustego lub 2 g chudego wstawia się do drugiego większego tygla porcelanowego, wypełniając przestrzeń pomiędzy niemi i nad małym tygłem węglem drzewnym. Tak przygotowaną całość umieszcza się na pół godziny w piecu muflowym ogrzanym do 1050° C. Strata na wadze tygla wewnętrznego, po odciągnięciu oznaczonej poprzednio wilgoci węgla, oznacza „wydajność gazu”.

W Ameryce przyjęty został cokolwiek zmodyfikowany sposób Hinricha, polegający na tem, że 1 g świeżego niesuszonego sproszkowanego węgla ogrzewa się w miejscu nie wystawionem na przeciągi przez 7 minut w przykrytym tyglu platynowym, ważącym od 20–30 g, na pełnym płomieniu Bunzena o wysokości 20 cm. Tygiel umocowywa się na trójkącie platynowym w odległości 6–8 cm nad palnikiem. Zewnętrzna strona pokrywki winna być przytem zupełnie czysta, wewnętrzna zaś pokryta węglem. Strata na wadze, po odciągnięciu wilgoci, wyraża zawartość lotnych części składowych.

Porównyując wyniki badań całego szeregu materiałów opałowych, poddanych oznaczaniu „wydajności koksu” podług wszystkich czterech sposobów, E. J. Constan i R. Rongeat przyszli do wniosku, że procentowa zawartość koksu, oznaczana sposobem normalnym Mucka stale jest wyższą o 2–3% od wydajności, oznaczanej pozostałymi trzema sposobami; ponieważ w praktyce wydajność koksu w badanych próbkach okazała się o takż procent niższą, przeto autorowie zalecają „próbę wzdymania” jako jedynie miarodajną i najłatwiejszą do wykonania. L. E.

(Zeit. f. a. Ch. 23, XVII, 737).

Samoutlenianie siarki.

Fakt, że siarka utlenia się na powietrzu w zwykłych nawet warunkach na SO₂, nie jest nowością. Hotter umieszczał w eksykatorze 2,3486 g siarki starannie sproszkowanej, a obok niej mianowany roztwór wodzianu sodu; po wystawieniu na słońce znaleziono po pewnym czasie w ługu 0,3 mg SO₂. Samoutlenianie siarki odbywa się również w ciemności. Wyższa temperatura i stopień zmielenia siarki znaczny wywierają wpływ na przebieg tej reakcji.



K. Windisch przypuszcza, że własności tworzenia się SO_2 siarka zawdzięcza własności swe dezynfekujące, np. niszczy pleśń na owocach przysypanych siarką. Pożądane byłyby ściślejsze pomiary ciekawego tego faktu.

(A. Harpf. Zeit. f. anorg. Ch. 39, str. 387).

K. J.

Związki fenylokrzemowe.

Fenylobromek magnezu, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, reaguje z łatwością na czterochlorek krzemu, SiCl_4 ; tworzą się związki fenylokrzemowe. Kipping i Lloyd zdolali w czterochlorku krzemu stopniowo zastąpić trzy tylko chlory przez fenyle; czterofenylokrzemku nie osiągnęli na tej drodze. Nie osiągnął go również Diltthey z Eduordoffem.

Natomiast ci ostatni badacze odkryli nowy związek dwufenylosilikol (C_6H_5)₂Si(OH)₂, jest to związek krystaliczny, łatwo traci wodę, przechodząc w dwufenylosilikon, (C_6H_5)₂SiO; wraz z ukazaniem się grupy silikonowej SiO związek utracą zdolność do krystalizacji.

Z pochodnych fenylowych kwasu krzemowego znamy więc już następujące;

Si(OH) ₄	[C ₆ H ₅ Si(OH) ₃] nieznany	(C ₆ H ₅) ₂ Si(OH) ₂ punkt topl. 139°	(C ₆ H ₅) ₃ SiOH punkt topl. 155°
SiO ₂	C ₆ H ₅ · SiO · OH punkt t. 92°	(C ₆ H ₅) ₂ SiO punkt topl. 109°	(C ₆ H ₅) ₃ >SiO (C ₆ H ₅) ₃ punkt topl. 223°.

(Diltthey i Eduordoff. Ber. d. d. chem. Ges. 37, str. 1139).

K. J.

W sprawach naszych.

Pragnąłbym bliżej omówić myśl, poruszoną już w jednym z artykułów „w sprawach naszych“, mianowicie o informowaniu chemików przez fabrykantów i kupców co do produktów chemicznych, sprowadzanych z zagranicy, lecz których wyrób mógłby się u nas opłacać. Zdaje mi się, że środek ten byłby rzeczywiście radykalnym, bo dałby niejednemu chemikowi wskazówki, czem mógłby się z korzyścią zająć. Jestem przekonany, że artykułów, o których mowa, znajduje się niemało, i o wiele kraj mógłby się wzbogacić, gdybyśmy je u siebie produkowali. Istnieje u nas spory zastęp wykształconych chemików, nawet już mniej lub więcej wyrobionych praktycznie w różnych kierunkach, a jednak wielu albo nie mają posady, albo pracują gdziekolwiek, byle zapewnić sobie byt powszedni. Gdyby tak każdy z tych chemików wyzyskał odpowiednio swoją umiejętność i zdolności, nie mielibyśmy najprzód tylu ludzi fachowych bez posady, umieszczających się w najlepszym razie jako pracownicy po rozmaitych instytucjach, nie mających z ich wykształceniem nic wspólnego, następnie, przybyłoby krajowi sporo jednostek samodzielných, które, zamiast napróżno błagać o posadę, czerpałyby utrzymanie i to niezłe z pracy na własną rękę. Wreszcie kraj nasz wieleby na tem zyskał materyalnie.

Fabrykanci i kupcy nawet w swoim interesie powinni się do tego przyczynić, ponieważ produkt wyrabiany na miejscu musi być tańszy, niż sprowadzany; taniej mogliby go oni nabywać, a tem samem i taniej sprzedawać, co stanowi wielką w handlu przewagę. Prócz tego poza zyskiem i dywidendą istnieją i inne jeszcze cele, które mogą się w przyszłości częścią nawet przetopić na dywidendę, mianowicie w danym przypadku dopomagania młodym siłom do samodzielnego wyrabiania się. Jakkolwiek zakładów przemysłowych i handlowych w kierunku chemicznym istnieje u nas stosunkowo niewiele i z nich nie wszystkie znajdują się w polskich rękach, jednakże i istniejące mogłyby zrobić coś z siebie ku użytkowi krajowemu. Wiemy np., że jedna z fa-



bryk francuskich czasowo ofiarowała bezinteresownie swoje zabudowania i urządzenia dla przeprowadzenia badań rodaczce naszej, p. Skłodowskiej; podobnych czynów obywatelskich możnaby wymienić więcej. Udzielanie zaś informacji nie jest rzeczą ani kosztowną, ani zbyt kłopotliwą; jednak w skutkach swoich może się równać klasycznej prawdziwie ofierze, poniesionej przez wymienioną francuską fabrykę. Otóż proponuję rzecz następującą. Osoby dobrze poinformowane i znające nasze stosunki przemysłowo-handlowe w zakresie chemicznym, niech zechcą nadsyłać do redakcji „Chemika Polskiego“ swoje uwagi i wskazówki, dotyczące przetworów chemicznych, niewyrabianych u nas, a mających popyt, oraz co do ich ceny, w przybliżeniu kosztów eksploatacji i t. p. Pożądane będą wskazówki i wiadomości z dziedziny kopalnictwa i metalurgii, dalej o niewyzyskanych odpadkach różnych fabrykacji, słowem o tem wszystkim, co można produkować i z czego korzystać jakąś wydatnie. Zwracam się do ludzi dobrej woli, mając nadzieję, że nie odmówią świadczenia przysługi obywatelskiej zastępowi naszych chemików, którzy z kolei wyciągną stąd niemałą i dla siebie i dla kraju całego korzyść.

Więcej współdziałania ludzi znających stosunki w przemyśle chemicznym i więcej powagi i energii u chemików, a wtedy pozwolę sobie zakończyć słowami autora poprzedniego artykułu „bardzo dużo głów światłych i dzielnych dłoni w kraju spożytkować będzie mogło swą pracę“.

Wiadomości bieżące.

Przepisy o przywozie z zagranicy towarów do miejscowości, gdzie nie ma komory celnej, zostały świeżo wydane. Prośby o pozwolenie na przywóz towarów do podobnych miejscowości podawać należy do departamentu celnego na ręce naczelnika miejscowego okręgu celnego. Naczelnik wypisuje, czy niema przeszkód miejscowych i jakie koszty będą w przewidywaniu. Wszelkie wydatki ponosić ma właściciel towaru; a więc opłacać członków komory po 5 rb. na dzień, pomocników po 3 rb., urzędników kancelaryjnych po 1 rb. 50 kop. i dozoruujących po 1 rb. Przejazd urzędników na miejsce i z powrotem opłacać ma również właściciel towaru. Ilość osób, wysyłanych przez komorę na miejsce przybycia towaru, wyznacza naczelnik komory. W razie zezwolenia na peryodyczny dowóz towaru z zagranicy do danego punktu, ustanawia się dozór stały, z pewnej ilości osób złożony, które opłaca właściciel towaru.

Fabryka wyrobów bawełnianych L. Geyera w Łodzi zwiększa kapitał zakładowy o 1 mil. rb; do każdej akcji 1000-rublowej dopłacać się ma premium w wysokości 333 rb. 33¹/₃ kop., stosownie do wysokości kapitału zapasowego.

Wydóz cukru z państwa rosyjskiego do Japonii. Bardzo oryginalny jest fakt, że w roku bieżącym, nie bacząc na wojnę, wywóz cukru z pañ. ross. do Japonii przy-

brał znaczne rozmiary, gdy w tymże czasie roku zeszłego o dowozie cukru z państwa rosyjskiego mowy jeszcze nie było. Ogólny wóz cukru do Japonii od stycznia do marca (włącznie) r. b. równał się 2111224 pikulom, z czego na pañ. ross. przypada 283047 pikul, czyli 12% całego importu. Jedynie Indie holenderskie z 1172466 pikulami importu przewyższają wóz z pañ. ross. Państwo niem. dowiozło 55079 pikul, Austro-Węgry 20105 pikul.

Z zagłębia sosnowickiego. Towarzystwo kopalń węgla „hr. Renard“, w którym zainteresowane jest towarzystwo francuskie „Huta bankowa“, przystąpiło do budowy walcowni blachy i fabryki rur. Budynki mają być ukończone w sezonie bieżącym, a maszyny ustawione podczas zimy; z wiosną roku przyszłego fabryka ma być w ruch puszczona; wyrabiać będzie między innymi blachę szerokości 3 m, gdy obecne blachownie w Kr. Polskiem produkowały co najwyżej 2,5 metrową blachę.

Bogactwa mineralne w gub. archangielskiej pomiędzy Finlandyą a pasmem gór uralskich mają być niewyczerpane. Wciąż do zarządu departamentu napływają podania o zezwolenie na eksploatację rud wartościowych, zwłaszcza pirytów i rud miedziowych. W szczególności okrag pieczorski i półwysep Kola posiadają w swem łonie bogate pokłady rud; znajduje się tam: ołów, miedź, żelazo, srebro i cynk w ilościach



ogromnych. Miejscowość obfituje również w pokłady soli i nafty, a nie brak także i złota.

Główną trudnością w eksploatacji bogactw mineralnych jest prócz słabego zaludnienia kraju (0,4 mieszkańców na km^2), jeszcze małe rozwinięcie środków komunikacyjnych, klimat surowy i brak ducha przedsiębiorczego. Coprawda rzeki tamtejsze są bardzo spławne, lecz tylko w ciągu jakich 4—5 miesięcy. Dla ludzi samorzutnych jest tam pole do pracy.

Fabryka wyrobów glinianych. P. M. Łempicki otrzymał zezwolenie na zamianę swej fabryki dachówek, licówek i wyrobów z gliny na tow. akc. „Korwinów” z kapitałem 250000 rb. Fabryka obecnie mieści się w osadzie „Hutka, Nowa-Wieś № 1” w powiecie Częstochowskim.

Zjednoczenie producentów nafty. Zawarta została umowa pomiędzy producentami nafty, dotycząca wspólnej sprzedaży. Umowę podpisały następujące firmy: tow. Kaspijskie, Mantaszen i S-ka, tow. Oleum, Lianosow i S-ka, Pitojew i S-ka, Mirzowjew, Rylski, tow. „Kaukaz”, Benensohn, Szybajew i S-ka, Runo i Buniatow. Umowę zawarto na 6 miesięcy. W ciągu tego okresu nikt z udziałowców nie ma prawa sprzedawać na własną rękę nafty, wywołanej przez koleje zakaukaską i władzykaukaską zarówno do Batumu, jak i do Noworossyjska. Do umowy nie przystąpiło kilkanaście drobnych firm.

Budowa nowej rafinerii w Galicyi. Przed kilkunastu dniami urzędowała komisya, wyznaczona przez starostwo bialskie, która miała orzec o możliwości budowy nowej rafinerii T-wa Vacuum Oil-Company w gminie Czechowicach w najbliższym sąsiedztwie istniejącej już od 8 lat rafinerii „Schodnica”. Udzielenie koncesyi natrafiło na trudności; okazało się prawie niemożliwym odprowadzenie wód odpadkowych do rzeki Białki, która i tak już jest zanieczyszczoną do stopnia, dozwolonego ustawą, przez istniejącą rafinerię. Towarzystwo, ubiegające się o koncesyę, proponowało wobec tego system t. zw. cyrkulacyjny dla odpadkowych wód rafinerii. Projekt ten spotkał się z krytyką rzeczoznawców. Wobec tego interesującym będzie rozstrzygnięcie władzy co do wydania koncesyi.

(Nafta).

Z przemysłu cementowego. Ogłoszono szczegóły statystyczne, dotyczące przemysłu cementowego. Pierwszą fabryką cementu w państwie rosyjskiem była cementownia „Grodziec” w gub. piotrkowskiej, założona jeszcze w 1856 r. Obecnie istnieją 42 fabryki, z których 10 w Kr. Polskiem. Największą jest cementownia w Noworossyjsku; przepala ona wprost margiel naturalny; roczna jej produkcya

maksymalna oznaczona została na 750 000 beczek; w r. 1903, z powodu zastoju, wyprodukowała tylko 400 000 beczek. Jest to jedyna fabryka, obdarzona pokładami cementu naturalnego. Maksymalna wytwórczość roczna wszystkich cementowni jest równa około 8500 000 beczek, czyli na jedną fabrykę przypada około 200 000 beczek; w Kr. Polskiem najwyższą produkcya roczna wylicza się dla 9-iu fabryk (za wyjątkiem cementowni „Rudniki”); 1 645 000 beczek, czyli przeciętnie po 180 000 beczek na fabrykę.

Dane, specjalnie odnoszące się do poszczególnych cementowni w Kr. Polskiem, przytaczamy w całości:

Nazwa cementowni	Rok założenia	Materiały surowe	Sposób przygotowania	Ilość pieców	System pieców	Produkcya w tys. beczek					Produkcya maksymalna w beczkach
						1899	1900	1901	1902	1903	
Grodziec	1856	Wapniak, łupki i gлина	suchy	19	perryodyczny	150	90	90	108	—	200 000
Wysocka	1884	Wapniak i gлина	"	9	piece Dietscha	360	210	200	125	150	400 000
Firlej	1894	"	"	3	"	125	60	60	—	—	150 000
Łazy	1898	"	"	3	"	83	60	50	—	—	140 000
Kielce	1898	Wapniak, łupki i gлина	"	3	"	33	24	56	—	—	160 000
Klucze	1897	—	—	5	"	—	—	100	—	—	250 000
Rudniki	—	—	—	—	czasowo zamknięta	—	—	—	—	—	—
Ogrodzieniec	1899	Wapniak i gлина	suchy	6	piece Dietscha	22	46	53	—	—	150 000
Wrzosowa	1898	"	"	—	—	12	24	—	—	—	120 000
Opoczno	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	75 000
Neptun	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Wolyn	1898	Kreda i gлина	—	3	fabryka cementu żuźlowego w Skarysku	39	70,5	90	50	100	160 000



Kamfora sztuczna. Z New-Yorku docho-
dzi wiadomość, że w czasie najbliższym
pojawi się w handlu kamfora sztuczna
o zawartości 90%, podczas gdy naturalna
z formy jest 89 - 90%-owa. Utworzyło
się towarzystwo „Port Chester Chemical
Com.“, które rocznie produkować ma
2 mil. fun., co odpowiada całkowitemu za-
potrzebowaniu Stanów Zjednoczonych, czy-
li $\frac{1}{4}$ konsumpcji światowej. Produktem,
z którego ma się fabrykować kamforę,
będzie terpentyna.

Mleko w proszku. W Argentynie powsta-
ła fabryka mleka w proszku według sys-
temu „Just i Hotmaker“. Z Londynu
otrzymano już dużo zamówień na ten
produkt.

Wapień metaliczny. Na kongresie tego-
rocznym towarzystwa Bunsena dyrektor
Ruthenau z Berlina pokazywał duże zta-
by wapnia metalicznego, przegotowy-
wanego elektrochemicznie. Jednocześnie
oznajmił, że wapń będzie teraz wyrabia-
ny tanio i mniema, że metal ten znajdzie
duże zastosowanie.

**Wyrób, przywóz i sprzedaż sztucznych pre-
paratów słodkich.** Wydane zostały przepisy
dopełniające do ogłoszonych w 1901 roku
o dozorze nad wyrobem, przywozem
i sprzedażą preparatów słodkich.

1) Właściciele aptek kupować mogą co-
najwyżej po 100 g preparatów słodkich;
przy kupnie wfuni okazać zezwolenie miej-
scowej rady lekarskiej.

Dla przywozu preparatu słodkiego z za-
graniccy pomienione zezwolenie musi być
dołączone do prośby, podanej do departa-
mentu przemysłu ministeryum skarbu, sto-
sownie do § 11 przepisów z 1901 r.

2) Po wyczerpaniu się w aptece wymie-
nionej ilości preparatu i okazaniu dla
kontroli miejscowej radzie lekarskiej re-
cept lekarzy, właściciele aptek mogą sta-
rać się o wydanie im nowego zezwolenia
na kupno preparatów.

3) W razie trudności w analizie napo-
jów, podejrzanych o zawartość sztucznych
preparatów słodkich, próby tychże napo-
jów, wzięte przez urzędnika nadzoru le-
karskiego, mogą być odsyłane dla zbada-
nia do laboratoryjów przy gubernialnych
zarządach akcyzowych.

**Na Kaukazie w r. 1903 wydobyto w pu-
dach:**

ropy naftowej	636481565
węgla kamiennego	3088923
rudy manganowej	23076908
„ siarkowej	137500
„ ołowianej srebronośnej	1665367
solí kuchennej	3147437
rudy miedzianej	6212197
wytopiono miedzi	262918

Dochody fabryk. Tow. „Lubimow, Sol-
way i S-ka“ do wyrobu sody z trzema fa-

brykami w guberniach permskiej, ekate-
rynosławskiej i tomskiej, dało w 1903 r.
(16 rok operac.) dochodu 1 325 683 rb. Dy-
widenda 16%. Wynagrodzenie zarządowi
118 330 rb. Kap. akc. tow. 6 000 000 rb., obli-
gacyjny 2 801 812 rb., amortyz. 6 124 178 rb.
i zapasowy 1 406 156 rb.

Fabr. manufak. „Markus Kohn“ w Ło-
dzi osiągnęła w 1903 r. (5 rok oper.) do-
chodu 110 176 rb. Dywidenda 4%. Kapi-
tał akc. 2 500 000 rb.

Cementownia „Łazy“ w gub. piotrkow-
skiej dała czystego dochodu w 1903 r.
3 488 rb. Dywidendy nie udzielono. Kap.
akc. 562 500 rb.

Tow. do wyrobu preparatów aptecznych
i chemicznych „K. Ermanus i S-ka“ w Mo-
skwie zakończyło 1903 r. dochodem 30 188 rb.
Dywidenda 4%. Kap. akc. 500 000 rb.

Nowska fabryka chemiczna w Petersbur-
gu poniosła w 1903 r. strat 13 260 rb.
Kap. akcyjny 500 000 rb.

Narewska fabryka sukna dawn. bar.
A. Stieglitz osiągnęła w 1903 r. docho-
du 260 652 rb. Dywidenda 8,4%. Kap. akc.
2 400 000 rb.

Drukarnia, litografia i fabryka czcionek
„S. Orgelbrand Synowie“ w Warszawie
osiągnęła w 1903 r. (3 rok oper.) dochodu
27 207 rb. Dywidendy nie wydano. Kap.
akc. 850 000 rb.

Cukrownia „Kordelewka“ w gub po-
dolskiej w 1903/4 r. przyniosła dochodu
93 959 rb. Dywidenda 18%. Kap. akcyj-
ny 360 000 rb, amortyzac. 260 564 rb.

Fabr. taśm gumowych „Eger i Ziegler“
w Warszawie w 1903 r. (4 rok oper.) da-
ła dochodu 99 980 rb. Dywidenda 10%.
Kap. akc. 600 000 rb.

Fabr. chemiczna „Ryszard Mayer“ w Rew-
lu w roku 1903 nie wydała dywidendy.
Prawie cały jej dochód 77 101 rb. poszedł
na amortyzację. Kap. akc. 1 200 000 rb.,
obligac. 545 750 rb. i amortyz. 204 886 rb.

Browar spadk. K. Anstadta w Łodzi
przyniósł w 1903 r. czystego zysku
36 836 rb., nie obliczając dochodu odliczo-
nego na amortyzację 30 464 rb. i na kap.
rezerw. 4 271 rb. Dywidenda 6%. Kap.
akc. 600 000 rb., amort. 265 012 rb.

Częstochowska fabryka wyr. jutowych
i konopnych dawniej Goldstein, Oderfeld
i Oppenheim w Częstochowie miała w 1903 r.
(5 rok operac.), dochodu 86 323 rb. Dywi-
denda 0%. Kap. akc. 1 600 000 rb. i oblig.
459 626 rb.

Tow. wyrobów gumowych w Moskwie
osiągnęło w 1903 r. dochodu 41 397 rb.
Dywidendy nie udzielono. Kap. akcyjny
1 969 000 rb. oblig. 436 500 rb.

Fabr. chemiczna tentelejewska w Peter-
sburgu miała w 1903 r. dochodu 220 088 rb
Dywidenda 8%. Kap. akc. 1 450 000 rb.



oblig. 416500 rb., amortyzac. 1540 462 rb. i zapas. 364500 rb.

Tow. akc. wyrobów bawełn. I. K. Poznński w Łodzi zakończyło w 1903 r. (14 rok operac.) dochodem 1207242 rb. Dywidenda 8,5%. Kap. akc. 5000000 rb. i amort. 5740549 rb.

Fabr. wyrobów platerowanych R. Plewkievicz i S-ka w Warszawie dała w 1903 r. (4 rok operac.) dochodu 68066 rb. Dywidenda 5%. Kap. akc. 300000 rb.

Tow. akc. fabryki wyrobów bawełnianych i wełnianych „Zawiercie” przyniosło czystego zysku 169378 rb., nie biorąc w rachubę odliczonych już na kapitał amortyzacyjny 357745 rb. i na kap. zapasowy 8914 rb. Samej bawełny surowej towarzystwo zakupiło za 4473199 rb. Dywidenda 5%. Kap. akc. 3375000 rb., obligacyjny 622000 rb., amortyzacyjny 5372958 rb. i zapasowy 537024 rb.

Tow. akc. br. Nobel zakończyło 1903 r. dochodem 4569362 rb. Dywidenda 12%. Kapitał akc. 15000000 rb., obligacyjny 9014976 rb., amortyz. 17923177 rb., obrotowy, zapasowy i ubezpiecz. 11425848 rb. Tow. sprzedało produktów naftowych za sumę 62033585 rb.

Cementownia „Asserin” w gub. Estlandzkiej, straciła w 1903 r. (2 rok operac.) 50144 rb. Kap. akc. 1500000 rb.

Cukrownia „Brody” w gub. kijowskiej osiągnęła w 1903/4 (3 rok oper.) czystego dochodu 159526 rb. Dywidenda 6%. Kap. akcyjny 675 000 rb.

Huta szklana dawn. S. Reich i S-ka w Zawierciu w gub. piotrkowskiej 1903 r. (3 rok oper.) zamknęła czystym zyskiem 73361 rb. Dywidenda 8,5%. Kap. akcyjny 800000 rb., amortyz. 117061 rb.

Narewska fabr. wyrobów lnianych dawn. bar. A. Stieglitz, w 1903 r. pracowała bez zysku i straty. Kap. akc. 2700000 rb.

Blachownia „Milowice”, stacya Sosnowiec; zarząd w Wrocławiu. Czysty dochód w 1903 r. 149851 rb., prócz odpisanych na

kap. amortyz. 17036 rb. Dywidenda 8%. Kap. akc. 1252000 rb.

Ross-ameryk. tow. wyrobów gumowych w Petersburgu miało w 1903 r. dochodu 3990438 rb. Dywidenda 40%. Kap. akc. 4500000 rb. i zapasowy 10213630 rb. Towarów sprzedano za 28859155 rb.

Tow. manufaktury bogorodzko-głuchowskijskiej „Z. Morozow” w gub. moskiewskiej otrzymało za r. 1902/3 czystego zysku 1396225 rb., nie licząc przeniesionych już na kap. amort. 801594 rb. Dywidenda 8%. Kapitał akcyjny 6 mil. rb., amortyzacyjny 9645840 rb. i zapasowy 2050000 rb.

Cementownia „Firlej” pod Lublinem w 1903 r. (9 r. oper.) przyniosła dochodu 38 rb. 35 kop. Cementu sprzedano za 298887 rb. Kap. akc. 500000 rb., amort. 171756 rb. i zapasowy 28316 rb.

Cukrownia w „Rybnicy” w gub. podolskiej straciła w 1903/4 r. 26821 rb. Kapitał akcyjny 500000 rb.

Fabryka nasycania i zabezpieczania drzewa w Petersburgu dała dochodu w 1903 r. (10 r. oper.) 42458 rb. Dywidendy nie udzielono. Kap. akc. 350000 rb.

Tow. akc. do wyrobu produktów chem. „Winnica” pod Warszawą, zakończyło 1903 r. (3 rok oper.) dochodem 4775 rb., które przeniesiono na kap. amortyzacyjny. Kap. akc. 200000 rb.

Tow. fabryk pułilowskich w Petersburgu w 1903 r. zyskało 1660663 rb. Dywidenda 5%. Kap. akc. 12000000 rb. obligac. 8011000 rb. i amortyz. 3344635 rb.

Fabr. wyrobów bawełnianych w Zgierzu straciła w 1903 r. (3 rok oper.) 11169 rb. Kap. akc. 750000 rb.

Fabr. wyrobów z azbestu „Izolator” w Petersburgu miała 1903 r. (5 rok oper.) dochodu 3517 rb. Kap. akc. 500000 rb.

Tow. warsz. kopalni węgla i zakł. przemysłowych z kopalniami pod „Granicą”, osiągnęło w 1903/4 r. czystego zysku 488423 rb., prócz odpisanych na kapitał amortyz. 133638 rb. Dywidenda 25%. Kap. akc. 1500000, amort. 2865911 rb. i zapasowy 500000 rb.

TREŚĆ: O błękiecie alizarynowym i jego pochodnych (dok.), p. d-ra Stefana Kuglera. — Przez promieniotwórczość do poglądu na rozwój materii (dok.). — Dział patentowy. — Przegląd literatury chemicznej. — W sprawach naszych. — Wiadomości bieżące.

Wydawca J. Leski

Redaktor Br. Znatowicz

