



PRZEBUD CHEMICZNO-TECHNICZNY



CZASOPISMO POSWIECONE SPRAWOM PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO I HANDLU PRZETWORAMI CHEMICZNYMI.

Wychodzi w Warszawie pod redakcją D-ra St. Weila, ze współudziałem D-ra A. J. Goldsoba i D-ra St. Tarczyńskiego.

Działem kolorystyki i farbiarstwa kierują pp.: prof. Dr. Karol Dziewoński z Krakowa i inż. Karol Raczkowski z Oberlangenbielau.

TREŚĆ: O drukowaniu proszkami metalicznymi—Z. Czerwiński.—85-ty Zjazd niemieckich przyrodników i lekarzy — Dr. T. Oryng. — Budowa atomu.—XX-ty Zjazd niemieckiego związku fizycznej chemii stosowanej imienia Bunsena.—Przegląd literatury naukowej.—Bibliografia.—Wiadomości drobne.—Wiadomości bieżące.—Wyjaśnienie.

O drukowaniu proszkami metalicznymi.

Oddawna już próbowano drukować proszki metaliczne na tkaninach przy pomocy maszyn, przyczem starano się o nadanie drukom tym jaknajwiększej trwałości. Wielorakie zabiegi długo nie dawały pożądaných rezultatów, dziś jednak zdobycze chemii stosowanej zbliżyły już nas bardzo do rozwiązania tego zagadnienia. Pierwsze wiadomości o próbach drukowania metalami znajdujemy u Persoza i następnie u Schützenbergera-Schrödera. Starano się wtedy utrwalac metalowe druki przy pomocy łatwo schnących pokostów lub smolnej żywicy, która topiąc się przy przedrukowywaniu gorącym walcem, nagrzewanym gazem, umacniała zarazem metale.

Następnie przez pewien czas miał powodzenie sposób drukowania t. z. Argentynu, czyli świeżo strąconej ze swych soli cyny. Nadzwyczaj drobny metaliczny osad ten mieszano dokładnie z alkalicznym roztworem kazeiny, gotowano i drukowano.

Otrzymywano na tkaninie matowy niebłyszczący nadruk, który po kilkakrotnem przejściu przez gorący frykcyjny kalander zyskiwał naturalny metaliczny połysk cyny.

Lecz druki te były o tyle niepraktyczne i trudne do wykonania, że wkrótce zaniechano ich i zaczęto drukować sposobem napyłania ¹⁾.

Drukowano z początku zągęszczenie z boraksu, szelaku i wody, i następnie obsypywano tkaninę proszkiem metalicznym. W miejscach nienadrukowanych szelakiem proszek po wyschnięciu towaru łatwo odpał przy uderzaniu.

Dzięki zjawieniu się w sprzedaży nadzwyczaj drobnych metalicznych proszków, zwrócono się do prostego i szybkiego drukowania na maszynach, pozostawiając szerokie pole do wyboru stosownego zągęszczenia. W tym celu używano albuminy, kleju, kazeiny, kauczuku, szelaku, żywicy, oleju lnianego z dodaniem acetonu, terpentyny, kamfory, gliceryny itp.

Jednym z bardziej rozpowszechnionych, lecz zupełnie nietrwałych sposobów, było stosowanie mieszaniny metalu, gliceryny, gumy arabskiej i albuminy, która po parowaniu skoagulowana umacniała proszek.

W r. 1892 von Trillet, ²⁾ a później fabryka chemiczna Scheringa zrobiła spostrzeżenie, że albumina

przy dodaniu formaliny staje się w większym stopniu odporniejsza na powtórne rozpuszczanie w wodzie. Zastosowanie tego odkrycia znacznie posunęło naprzód sprawę utrwalania metalów.

Odtąd zaczynają się poszukiwania związku, któryby, dając pewien produkt z formaliną, zarazem związał dostatecznie metaliczny proszek.

Działanie formaldehydu na klej i kazeinę było już dawniej znane na podstawie pat. niem. № 88114; lecz dopiero Wallach i Schoen ³⁾ pierwsi utrwalają laki przy pomocy bisulfitowego ($\text{CH}_2\text{OH}.\text{SO}_3\text{Na}$) lub amoniakalnego ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ jako heksametylentetramina) połączenia formaliny z klejem lub kazeiną i następne parowanie, mające na celu zastąpienie drogiej albuminy przez tańszy klej lub kazeinę.

Ten też sposób w rozmaitych odmianach stosowano przy drukowaniu metalicznych proszków; można np. drukować proszek zmieszany wprost z gorącym roztworem kleju, suszyć i przepuszczać przez słabą formalinę, lub atmosferę pary formaldehydu.

Dodając do kleju fenolów, jak kwasu karbolowego lub rezorcyny, unikamy kłopotliwego nagrzewania farby drukarskiej, gdyż, jak wiadomo, w obecności fenolów roztwory kleju pozostają ciekłymi i na zimno. Nadrukowany w ten sposób proszek nie jest jednak dostatecznie trwałym na tarcie i pranie. W dalszych poszukiwaniach zwrócono uwagę na znane działanie aldehydów na fenole.

Już w r. 1872 A. Baeyer ⁴⁾ otrzymał pewien kondensacyjny produkt przy pomocy pochodnych formaldehydu i fenolów; później Kleeberg ⁵⁾ powtórzył to doświadczenie, wprowadzając do reakcji niewielką ilość kwasu solnego; otrzymywał on kleistą, prędko schnącą masę, nierozpuszczalną w wodzie.

Podobny produkt otrzymują A. Smith ⁶⁾, używając jako rozpuszczalnika metylowy spirytus, i A. Luft ⁷⁾ dodając glicerynę, kamforę i spirytus.

Następnie Blumer ⁸⁾, gotując formalinę i fenol w obecności kwasu winnego, dostawał produkt podobny do żywicy. Dalsze prace Thurlowa, Fayolle, Story, de

¹⁾ P. N. 103576.

²⁾ Ber. tom 5. st. 1095 i inne.

³⁾ Lieb. Ann. chem. 1891 t. 263.

⁴⁾ Ang. pat. 16247.

⁵⁾ Ch. Zeit 1903 st. 375.

⁶⁾ Ch. Zeit. 1903 st. 1010.

⁷⁾ Lauber t. 1

⁸⁾ P. N. 99509

Lairel, a szczególnie Baekelanda ⁹⁾ wykazały, że te związki tworzą się też w obecności zarówno kwaśnych, jak i obojętnych i alkalicznych soli.

Pod wpływem gorąca i ciśnienia tworzą się produkty kondensacyjne formaliny z fenolami, nierozpuszczalne w wodzie, które z powodzeniem zastępują naturalną żywicę i laki. Z produktów tych wyrabiają rozmaite przedmioty, imitujące róg, bursztyn, kość słoniową, dalej izolatory etc.; w handlu noszą one różne nazwy, jak salizetyny, rezynit Knolla, bakelit Baekelanda, juvelit F. Pollaka.

W ostatnich czasach zastosowanie tych odkryć, a specjalnie wynalazku Baekelanda zostało zużytkowane przez firmę I. Heilmann & Co, H. Wagner i M. Battegay ¹⁰⁾ przy drukowaniu metalicznego proszku. Jako zagęszczenie po wielu próbach zastosowali oni acetylowany drzewnik (celulozę), znany w handlu pod mianem serikozy L Tow. Bayer w Elberfeldzie.

Serikoza, posiadając własność pozostawiania czystego rytu w walcach, czego brak innym zagęszczeniom, używanym przy drukowaniu metalów, łatwo rozpuszcza się w mieszaninie fenolu z formaliną. Związki te zachowują się obojętnie względem metalicznego proszku, tworzą syntetyczny lak i przy współudziale serikozy utrwalają proszek. Po wydrukowaniu następuje parowanie dla ostatecznego utworzenia laku i zarazem usunięcia resztek zapachu formaliny i fenolu. Tym sposobem nadrukowany proszek metaliczny jest dostatecznie trwały na pranie i na tarcie.

Podług Wagnera i Battegay'a farbę drukarską przygotowujemy w nast. sposób:

100 — 150	serikozy L.
500 — 450	fenolu
500	formaliny 40%
50	octanu sodu
100 — 150	metal. proszku

Dla uniknięcia nieprzyjemnego zapachu formaldehydu, firma Bayer proponuje drukować met. proszek z dużo mniejszą ilością formaliny, lub zupełnie bez niej, dodając spirytus odnaturzony, więc

120 serikozy L	lub	120 serikozy L
215 alkohol odn. z fenolem 1:1		240 rezorcyny
215 formaliny 40%		160 wody
350 alkohol odnat.		480 spiryt. odn.
100 formaliny 40%		150 met. proszku.
150 met. proszku.		

Przy drukowaniu met. proszku z serykozą należy unikać wody, gdyż strąca ona z roztworów drzewnik, który zanieczyszcza ryt na walcu drukarskim.

W № 198 Revue Générale d. mat. color. z r. b. firma „Emil Zündel w Moskwie“ ogłosiła sposób utrwalania pyłu metalicznego, a także niektórych barwników (jak Formyl - violet S4B, ponceau RR, i innych) przy pomocy związku kondensacyjnego formaliny z fenolami.

Ogrzewając przez dwie godziny równe części formaliny 36% z fenolami w obecności niewielkiej ilości siarczynu potasowego, otrzymują Baumann, Thesmar i Jones przezroczysty, ciągły płyn, nierozpuszczalny w wodzie, nadający się zarazem doskonale do zagęszczania. (pat. fr. № 452, 677).

Podobne zastosowanie formaliny z fenolami do drukowania metalicznego proszku znajdujemy o wiele wcześniej w przepisie p. J. Stephana, ¹¹⁾ dyr. drukarni br. Riazaronowych w Wiczudze, w niedawno utworzo-

nym „pli cacheté № 1287 z 7. IX. 1901“. Jako zagęszczenie dla proszku użyty jest klej:

500	kleju 1-szy gat.
400	wody
100	rezorcyny
500	proszku
150	formaliny 11°
150	NH ₃ — 25%
1800	

W receptce powyższej rezorcyna odgrywa podwójną rolę: z jednej strony utrzymuje na zimno skoncentrowany roztwór kleju w stanie ciekłym, z drugiej zaś tworzy lak syntetyczny z formaliną, która występuje tu w postaci związanej, jako heksametylentetramina i nie pozwala, by klej koagulował w drukarskiej farbie. Podczas parowania, dzięki powstawaniu laku, a zarazem koagulacji kleju, następuje utrwalenie metalicznego proszku. Potrzebne też jest dodawanie pewnej ilości gliceryny do farby, gdyż nadaje ona drukom dużą elastyczność i zapobiega w części kruszeniu się proszków.

Przy użyciu możliwie drobnych, dobrze zmielonych metalicznych pyłów i przy umiejętnym zastosowaniu rytu drukarskich walców, który powinien być dosyć głęboki, najlepiej złożony z punkcików (piko), drukowanie proszkami nie przedstawia wielu trudności.

Najczęściej drukują się jednym walcem paski, groszki, szlaki, niewielkie figury, mazanki (schleifdruck) na farbowanym towarze, lub też w raporcie z farbami innymi, biorąc metalową farbę jako ostatnią.

Zastosowanie zagęszczenia z acetylowanej celulozy przy drukowaniu metalów znajdujemy również w przepisie Frossarta i Reberta ¹²⁾. Używają oni serikozy z fenolem, acetonem i alkoholem dla utrwalenia proszku metalicznego.

Na rynku farbiarskim spotykamy też gotowe do druku metaliczne farby, złożone z olejów schnących, żywicy, acetonu etc. Pomijając już wysoką cenę tych farb, przedstawiają one duże trudności w wykonaniu druków, gdyż wymagają powolnego suszenia na powietrzu do 12 i więcej godzin, do czego jest potrzebne specjalne pomieszczenie. Oprócz nieprzyjemnego zapachu gotowe farby te dzięki dużej zawartości olejów często powodują kontury przy drukach; nadto przy szybszym suszeniu zachodzi niebezpieczeństwo samozapalenia tkaniny.

Porównyując ceny 1-go kilo rozmaitych met. farb, otrzymujemy następujące różnice:

115 kop. z serykozą
85 kop. z klejem sposobem p. Stephana
60 kop. z klejem, a następnie poddana działaniu formaliny
50 kop. z kazeiną.

Cena zaś 1-go kilo gotowej met. farby „Englische Wollwaren Manufactur w Grünberg“ — wynosi 225 kop.

Utrwalając metaliczne proszki przy pomocy fenolów i formaliny, mamy do czynienia z kondensacyjnymi związkami dawno już znanymi, lecz bardzo mało opracowanymi pod względem teoretycznym. Nieznana jest chemiczna budowa tych połączeń, których niepodobna otrzymać w postaci chemicznie czystej ani na drodze krystalizacji, ani ściśle określaniem ciężaru cząsteczkowego. Pozostaje jedynie synteza, przy pomocy której Backeland rzucił pewne światło na istotę tych związków.

Nagrzewając przez pewien czas w zamkniętej rurze alkohol oksybenzylowy z formaldehydem, otrzymał on produkt bardzo podobny do bakelitu. Organicz-

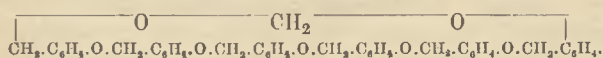
⁹⁾ Ch. Zeit. 1909 st. 317; 326 i in.

¹⁰⁾ Bul. Soc. Ind. Mulh. № 4. 1913.

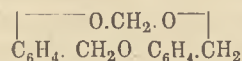
¹¹⁾ Bul. Soc. Ind. № 1. 1913.

¹²⁾ Farb. Zeit. 20 1913.

ne spalania wykazały niewielką różnicę między nimi. Opierając się na tych danych, Baekeland przyjmuje swój bakelit za anhydryd oksybenzylmetylenglikolu ($C_{43}H_{38}O_7$)ⁿ i proponuje jego chemiczną budowę w nast. formie:

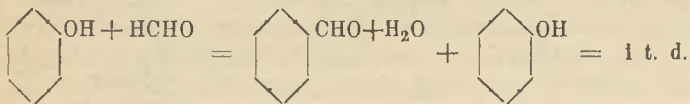


Podobnego zdania jest i Lebach ¹³⁾, który uważa związek 2 cząst. f-nolu i 3 cząst. formaldehydu za eter metylenglikolu:



Raschig przyjmuje kondensacyjny związek fenolu z formaliną za mieszaninę di-oksdy-diphenyl-metanów i fenol-alkoholów. Odmienneą zupełnie teorię wygłasza F. Pollak ¹²

Uważając, że brak formy krystalicznej stanowi własność tych kondensacyjnych związków, jako koloidów, przedstawia on je sobie jako o wiele więcej skomplikowane, zgrupowane naokoło łańcucha benzyłowego. Przypuszczenie swoje potwierdza reakcja:



¹³ Ztsch angew. Chem. 1909. t. 22.

¹⁴⁾ Chem. Zeit. № 121. 1913.

Tworzy się aldehyd benzytowy, który znów łączy się dalej z fenolem; otrzymuje się w rezultacie cały łańcuch formaldehydowych grup wokół jądra fenolowego.

Znane są wywody Ö. Löw'a ¹⁵⁾ o znaczeniu formaldehydu w świecie roślinnym. Wskutek fotochemicznego działania słońca kwas węglowy w obecności wody w chlorofilu pewnych roślin odszczepia tlen i tworzy HCOH. Powstaje na tej drodze wiele złożonych związków, mających formaldehyd jako początek swojej syntezy.

Dalej znów nap. w tkankach wierzby znajduje się salicyn, glukozyd saligeninu; z saligeninu zaś w obecności formaliny można otrzymać produkt Baekelanda, bakelit. Z drugiej strony ma on wiele podobieństwa do niektórych naturalnych żywic, szczególnie z rodziny „Rhus vernicifera De“, jak laka japońska, która posiada też własności fenolu.

Wyprowadzając wniosek z powyższego, można by przypuścić, iż pomiędzy bakelitem i pewnemi roślinami zachodzi bliższe pokrewieństwo biologiczne.

Przyjmując tę hipotezę, możemy przypuścić, że przy drukowaniu metalicznych proszków z fenolem i formaliną powstaje prawdopodobnie lak, podobny do naturalnej żywicy, dzięki któremu ma miejsce nader trwałe spójenie cząsteczek metalu z włóknem tkaniny

Iwanowo-Wozniesiensk.
fabr. tow. Kuwajew, man.

Z. Czerwiński.

¹⁵⁾ Ber. d. chem. Ges. 1890. t. 23. i inne.

85-y Zjazd niemieckich przyrodników i lekarzy.

85 doroczny zjazd odbywał się we Wiedniu od 21 do 28 września. Zgłoszono przeszło 900 referatów, liczba uczestników przewyższała 5000. Prace zjazdu podzielono na 34 grupy. Grupy 5—8 poświęcone były pracom chemicznym; chemia i elektrochemia, chemia stosowana i badania środków spożywczych, chemia rolnicza, chemia farmaceutyczna. Poza tym wygłoszono kilka odczytów chemicznych na posiedzeniach ogólnych lub posiedzeniach wspólnych kilku grup: Emil Fischer o pepsydach, Ryszard Zsigmondy o budowie żelów, Emil Abderhalden o obecnym stanie chemii białka i jej dalszym rozwoju, G. Ciamician i C. Ravenna o powstawaniu alkaloidów w roślinach i F. Rinne o charakterystyce mineralogicznej stanu krystalicznego.

Na posiedzeniach grupy piątej — chemia i elektrochemia — wygłoszono następujące odczyty G. Ciamician i F. F. Silbera: O samoutlenieniu niektórych ketonów pod wpływem światła. M. A. Rosanoff: O dynamicie powstawania estrów i o hydrolizie ze specjalnem uwzględnieniem prawa estrów V. Meyera. F. Emich i J. Donau: Demonstracye z zakresu ilościowej mikroanalizy. H. Franzen: O solach formaldehydu. Formaldehyd wyklócany z wodorotlenkiem ołowiu tworzy sole ołowiowe. W ten sam sposób powstają sole wapnia, strontu baru, magnezu, cynku, kadmu, miedzi. Są to bezbarwne (za wyjątkiem soli miedziowej) proszki, w wodzie i alkoholu niestale, krystalizują z wodą. Ciąta te mają znaczenie, jako produkt pośredni między aldehydem mrówkowym a cukrem. A. Skita: Katalizy platyny i palladu. Uwodornianie związków szeregu alifatycznego bywa dokonywane zazwyczaj w obecności palladu, który, jako katalizator, działa energiczniej niż platyna; zachowanie się związków aromatycznych nie zostało jeszcze w tym kierunku zbadane. Autor uwodornił przy pomocy koloidalnej platyny: benzol, toluol, pirydynę i chinolinę.

J. R. Rydberg: System ciał podstawowych. F. Raschig: O sześciotlenku azotu i izoczwierotlenku azotu. Przy wprowadzeniu tlenku azotu do ciekłego tlenu powstaje jasnozielone ciało sześciotlenek azotu, NO_3 . Ciało to rozpada się na NO , lub N_2O_4 , który nie jest identyczny ze zwykłym czterotlenkiem azotu. F. Russ: Demonstrowanie powstawania węgla kamiennego. Studyując rozkład celulozy w temperaturze 340° , autor stwierdził powstawanie stałego połączenia o 84% zawartości węgla przy jednoczesnym tworzeniu się dwutlenku węgla, wody i wodoru. Autor twierdzi, że tłusty węgiel naturalny nie składa się z węgla elementarnego, lecz z wyżej wymienionego związku, zanieczyszczonego tłuszczami, ciałami białkowymi itd. Związek ten ulega pod wpływem wielkich ciśnień (5000 atm. i 200°C) dalszemu rozkładowi — tworzy się metan i związek o wyższej zawartości węgla, ok. 90% . Połączenie to ma odpowiadać składem swym zasadniczemu składnikowi węgla chudego lub antracytowi. F. Pregl: O organicznej mikroanalizie ilościowej. H. Biltz: O nowych pracach nad grupą kwasu moczowego. R. Schol: O alizarynie. A. Eckert: O nowych pochodnych antrachinonu. P. Rabe: O częściowej syntezie alkaloidów kory chinowej M. Freund: O elektrolitycznej redukcji cynchoniny. W. Schneider: O glikozydach oleju gorczycowego. H. Meyer: O kwasie mellitowym. Przez utlenienie produktów zwęglania celulozy powstaje kwas mellitowy. Węgiel drzewny sosnowy, utleniany kwasem azotowym w obecności kwasu wanadowego jako katalizatora, daje około 40% kwasu mellitowego. Z węgla brunatnego i kamiennego nie udało się otrzymać kwasu mellitowego. Nakazuje to przypuszczać, że mellit nie powstaje z węgla, lecz tworzy się z nim równocześnie. P. Pfeiffer: Fotochemiczna synteza pochodnych indolu. H. Wieland: Przyczynek do poznania procesów utleniania. K. H. Meyer: O desmotropii

keto-enolowej. R. Wolffenstein: O zależności między budową chemiczną a punktem wrzenia. A. Skrabal: O współczynniku cieplnym reakcji chemicznych. Van t'Hoff dowiódł po raz pierwszy, że szybkość reakcji chemicznej w interwale 10° zwiększa się około 2—3 razy. W ten sposób stosunek dwóch współczynników cieplnych, dwóch jakichkolwiek reakcji chemicznych różni się nieznacznie tylko od jedynki. Stosunek ten może być jednak znacznie większy. Autor zbadał reakcje, której współczynniki cieplne mają się do siebie jak 4:45:116. W dalszym ciągu, ref. termodynamicznie uzasadnia możliwość jeszcze znacznie większych różnic i wykazuje, że zachodzą one w reakcjach bardzo wolnych i w temperaturach niższych. M. Trautz: O szybkości reakcji i aktywowaniu. M. Trautz: Przejście reakcji adsorpcyjnej w reakcję dyfuzyjną. Przemiany chemiczne składają się albo z szeregu po sobie następujących, posobowych, procesów, albo z szeregu obok siebie niezależnie przebiegających, przysobowych, reakcji. Tempo przebiegu pierwszych określa reakcja najbardziej powolna, tempo zaś drugich — reakcja najszybsza. Jeśli gazy reagują na jakiegokolwiek powierzchni, to zachodzą stosunki analogiczne: 1) reakcja chemiczna jest powolna i dyfuzja gazów zdąża dostarczyć nowe ilości wzamian poprzednich zużytych, wtedy szybkość procesu zależy od szybkości samej reakcji chemicznej, — mówi się natenczas o reakcji adsorpcyjnej; 2) reakcja chemiczna jest stosunkowo szybsza niż dyfuzja (naprz. wskutek podwyższenia temperatury), wtedy szybkość reakcji określa proces dyfuzji, i mówi się o reakcji dyfuzyjnej. Przejście jednej reakcji w drugą ref. obserwował (razem z Helmerem), utleniając gaz jodowodorowy tlenem. O. Bandisch: O asymilacji nitratowej i nitritowej. F. Ehrlich: O fermentacji białka na alkohole, kwasy i aminy. R. Pummerer: O nowym rodniku organicznym. A. Kirpal: O izomerycznych neutralnych estrach kwasów o-dwukarbonowych. E. Ott: O rozkładzie ketonowym β laktonów i o ich zastosowaniu do syntezy ketonów. F. v. Konek-Norwall: O niektórych spostrzeżeniach dotyczących kolorymetrycznego oznaczania popiołu. F. Fromm: Selen w związkach organicznych. F. v. Konek-Norwall: Studya porównawcze nad organicznymi selenidami i siarczkami. F. v. Konek-Norwall: O nowym związku selenu z tlenem i o zachowaniu się organicznych związków selenowych w bombie kalorymetrycznej. J. Lindner: O budowie benzolu. H. Franzen: O lotnych substancjach liści kasztana szlachetnego. E. Žerner: O dwóch wypadkach pentosuryi. B. Bardach: O wykrywaniu krwi. M. Laue i W. Friedrich: O interferencji promieni Roentgena w kryształach. G. Tamman: Teorya polimorfii. J. Stark: O elektrycznej i z nią połączonej, optycznej zmianie atomów chemicznych. R. Zsigmondy: O nowym ultramikroskopie. Ref. opisuje nowy ultramikroskop swego pomysłu zbudowany przez firmę Winkel-Gietynga. E. Ehler: O nowościach w technologii radu i rudy uranowej. F. Paneth: O roztworach koloidalnych substancji promieniotwórczych. W. Böttger: Elektrolityczne oznaczanie i rozdział haloidków. W. Madelung: O nowych syntezach indyga. Autor opisuje nowe syntezy indyga z indolu i z diindylu. M. Nierenstein: O garbnikach. M. Kohn: O pochodnych izatyny i dwuoksyindolu. G. Jantsch: O solach rzadkich ziemi z kwasami oksykarbonowemi. O. Gerngross: Wyjaśnienie mechanizmu reakcji rozkładu pochodnych imidazolu przez chlorek benzoilowy i ług. E. Žerner: O wpływie związków organomagnetycznych na dwuazometan i ester kwasu dwuazooctowego. M. Trautz: Nowe potwierdzenie teorematu Nernsta. O. Scheuer: O współczesnych oznaczeniach ciężarów

atomowych. R. Wegscheider: Trona. E. Philippi: Przyłączenie amoniaku i mocznika do wiązań podwójnych. E. Späth: O bezpośredniej wymianie alkoksylu na alkyl i o niektórych w ten sposób urzeczywistnionych syntezach. E. Rudolph: O odświeżaniu starych obrazów olejnych na zimno. A. Moreschi: O cholesterynie i kwasie cholowym. G. Goldschmidt: o kwasie γ , p-oksyfenylpropionowym. E. Abel: O katalizie; rzut oka na współczesny stan badań katalitycznych.

Na posiedzeniach grupy szóstej — chemia stosowana i badanie środków spożywczych — wygłoszono następujące odczyty. G. Ulrich: Kilka uwag o kwasie mrówkowym w bajeowaniu i farbowaniu. Kwas mrówkowy zajmuje w procesach wymienionych stanowisko osobliwe nie dzięki swym własnościom redukcyjnym, lecz prawie wyłącznie dzięki swej naturze kwaśnej, wskutek której substancje włókna ulegają hydrolizie. E. Erdmann: Hydrogenizacja nienasyconych substancji tłuszczowych wobec tlenku niklu. Katalizator ten jest w stopniu znacznie mniejszym aniżeli nikiel metaliczny wrażliwy na zatrucia i wskutek swego znaczniejszego rozproszenia działa energiczniej. G. Bonwitt: Z dziedziny ciał sztucznych. Przedmiotem odczytu jest przemysł celulooidowy, a więc fabrykacja różnych mas, zastępujących róg, kość słoniową, bursztyn itp., jak na przykład celuloidu z nitrocelulozy i kamfory, galalitu z kazeiny i formaliny, bakelitu z fenolów i formaliny, wyrobów żelatynowych, jak monet, wiskoid itd. H. Hermann: Żele kwasu krzemowego. F. R. v. Arlt: Rodzaje i powstawanie hydraulitów. R. Ditmar: Farbowanie kauczuku barwnikami organicznymi. Przy rozpatrywaniu farbowania wyrobów gumowych należy rozróżnić następujące jego rodzaje. I. Farbowanie powierzchni wyrobów gotowych wulkanizowanych: a) barwnikami nieorganicznymi, b) barwnikami organicznymi. II. Farbowanie masy kauczukowej przed wulkanizowaniem: a) barwnikami nieorganicznymi, b) barwnikami organicznymi z zaprawami, c) barwnikami organicznymi bez użycia zapraw. Barwniki nieorganiczne miały dawniej prawie wyłącznie zastosowanie, prawdopodobnie z powodu nieodporności wielu barwników organicznych na proces wulkanizacji. Obecnie jednak znajdują częste zastosowanie i organiczne barwniki jako laki. Barwienie kauczuku w masie jest bardziej stałe, niż powierzchni wyrobów gotowych lakami. Odbywa się ono przez dokładne i równomierne wymieszanie barwnika z masą gumową. Stosowane dla tych celów barwniki muszą odpowiadać wielu wymogom. Przedewszystkiem muszą one być całkowicie niewrażliwe na wulkanizację. Dalej, muszą one być odporne na działanie światła, powietrza, wilgoci, kwasu (wobec tworzącego się z biegiem czasu na powierzchni kauczuku kwasu siarkowego), nie powinny działać utleniająco ani przeciwdziałać procesowi wulkanizacji. Tylko niektóre barwniki nieorganiczne zadość czynią tym warunkom, jeszcze mniej używa się barwników organicznych, zaprawowych. Ref. przeprowadzał systematyczne studya nad barwieniem kauczuku związkami organicznymi. Z pośród zbadanych kilkuset barwników zaledwie kilka przetrwało wulkanizację. Pozostałe ulegały odbarwieniu, zmianie barwy, zwęgleniu lub tp. zmianom. Dopiero w barwnikach kadziowych znalazł ref. barwniki, które wytrzymują wulkanizację i dają szereg pięknych kolorów. Więc, kolor niebieski daje błękit indantrenowy, szaro-niebieski, błękit indantrenowy B. S., fioletowo-niebieski—1,8 dwuanilidoantrachinon, czerwony—szkarłat tioindygowy R, różowy—oranż F. R., żółty—1-pyridon-4-bromantrachinon, czerwono-brązowy—1,p-toluidioantrachinon, itd. A. Beit-

ter: O korzeniach cykoryi i otrzymywanych z nich surogatach kawy. O. Serpek: Syntezy nieorganiczne amoniaku. Próby otrzymywania amoniaku na drodze syntetycznej są starej daty. Już w roku 1844 Swindell uzyskał patent angielski na fabrykację amoniaku z cyanków ogrzewanych w strumieniu wodoru. Wkrótce wydano jeszcze kilka podobnych patentów, wszystkie one nie miały przecież praktycznego znaczenia, wobec małego popytu na amoniak przed rokiem 1880. Dopiero od roku 1890 rośnie zapotrzebowanie na siarczan amonowy, a fabryki gazu świetlnego pomimo ulepszeń w technice nie mogą sprostać wciąż zwiększającym się potrzebom rynku. Rozpoczyna się okres gorączkowych poszukiwań, co czas pewien pojawiają się nowe próby otrzymywania amoniaku, już na szerszą skalę zakrojone. Jest to okres rozwoju przemysłu karbidowego (wapno azotowe i azot wapniowy). Lecz i inna jeszcze droga prowadzi do celu. Wiele metali łączy się w wysokiej temperaturze z azotem bezpośrednio, tworząc tak zwane azotki. Azotki te, zalane wodą, wywiązują amoniak. Już w roku 1879 próbowano otrzymywać amoniak z azotku boru. Później stosowano azotki krzemu. Badeńska fabryka aniliny i sody otrzymywała te związki przez ogrzewanie w atmosferze azotu do 1300°C kwasu krzemowego z węglem w obecności katalizatorów, zwykle tlenków metali. Z innych azotków zasługują na wymienienie azotki tytanu. Wszystkie wymienione związki azotowe nie mają wszakże technicznego znaczenia. Dopiero dzięki pracom ref. który zastosował do fabrykacji amoniaku azotki glinu AlN , udało się uzyskać lepsze rezultaty. Ref. otrzymuje AlN przez ogrzewanie tlenku glinu (bauxytu) z węglem i azotem (D. R. P. 221.628 16/III 1909). W obecności pewnych katalizatorów i wodoru reakcja przebiega w temperaturze 1250—1300°C. Z innych metod znalazła zastosowanie techniczne metoda Habera, która polega na bezpośrednim łączeniu się azotu z wodorem w temperaturze 500—600°C pod ciśnieniem 150 atm. i w obecności niektórych katalizatorów. Badeńska fabryka produkuje tą metodą około 30000 tonn siarczanu amonowego rocznie. Kosztowność tej fabrykacji jest zapewniona dzięki nowym i tanim sposobom otrzymywania wodoru. O. Ruff: O metalurgii wolframu. Treścią odczytu jest opis wszystkich stadiów fabrykacji drutów wolframowych, począwszy od bardzo delikatnego proszku, i opis stosunku wolframu do węgla, a więc różnych węglików wolframu (WC , W_2C , W_3C), ich rozpuszczalności w metalu i warunkach tworzenia się. H. Kast: O szybkości eksplozyi współczesnych środków wybuchowych. R. Ofner: Metody do oznaczania wyższych alkoholów w spirytualjach. Metody te dają się podzielić na dwie grupy. Do pierwszej należą metody ekstrakcyi chloroformowej lub czterochlormetanowej. Metody drugiego rodzaju znacznie prostsze, kolorymetryczne, polegają na spostrzeżonej przez Dumasa własności alkoholów wyższych barwienia się w obecności stężonego kwasu siarkowego na żółto lub brązowo; jako substancję porównawczą stosują we Francyi al-

kohol izobutyłowy; nieco furfurułu potęguje reakcję. Zamiast alkoholu izobutyłowego należy używać w niektórych wypadkach (w analizie koniaku) alkoholu amyłowego. H. Ost: O cukrowaniu celulozy. F. W. Dafert: Codex alimentarius austriacus i o rozwoju kontroli środków spożywczych w Austrii. B. Kohnstein: Fiziologia skóry i kory ze stanowiska techniki garbarskiej. A. Klein: Celuloza drzewna. Przeróbka drzewa w przemysle papierowym wyniesie w roku bieżącym conajmniej 38 milionów metrów sześciennych drzewa wartości 240 milionów rubli. Przeróbka bywa wykonywana w 90% według metody siarczynowej, pozostałość według metod sodowej lub siarczanowej. Drzewo posiada zastosowanie i w przemyśle tkackim. F. Erban: O powstawaniu czerni anilinowej na włóknie w zależności od ciepła. F. Zaribnicki: O wpływie chorób bydła na mleko. M. P. Neuman: Próby użyteczności różnych rodzajów chleba. J. Klimont: Przyczynki do chemii asfaltu. F. Pollak: O krystalicznych paraformaldehydach. F. Pollak: Juwelit. Pod nazwą „juwelit” ref. rozumie cały szereg substancji plastycznych otrzymanych przez niego przez kondensację fenolów z aldehydem mrówkowym w obecności kwaśnych ciał kontaktowych lub też bez nich. Produkty, przez ref. otrzymane, odznaczają się większą odpornością na działanie światła lub wilgoci, aniżeli inne podobne masy, otrzymywane przez innych przy pomocy ciał kontaktowych osadowych lub kwaśnych. Metoda autora (D. R. P. 263109 15/IX 1909) daje możliwość otrzymywania mas plastycznych zupełnie białych, zarówno przezroczystych jak i nieprzezroczystych, dzięki czemu nadają się one doskonale w celu imitowania kości słoniowej, masy perłowej, bursztynu itp. Zamiast formaliny można w pierwszym stadium fabrykacji używać odmiany krystalicznej paraformaldehydu. Duże trudności techniczne napotyka usuwanie wody z masy plastycznej, w celu nadania jej przezroczystości, dobór naczyń metalowych, wobec agresywności kwasu karbolowego, i, na koniec, równomiernie obrobienie produktu. J. Colmann: Odkazanie barwników dla futer i włosów. Racyonalna obróbka farbowanych futer usuwa ich własność drażniącą skórę. Jeśli chodzi o farbowanie włosów żywych, to sprawa jest trudniejsza, i prawo niemieckie zabrania używania do tych celów p-fenyldiaminy, która pięknie barwi lecz silnie podrażnia skórę. Ref. proponuje w celu usunięcia tych szkodliwych własności barwników dwuaminowych stosowanie ich jednocześnie z solami redukującymi. W handlu znajduje się już gotowy taki preparat pod nazwą „Primal”.

Z odczytów innych grup należy wymienić: „Badania nad składem chemicznym tamasy” przez M. Popp’a, „W sprawie oczyszczania i użytkowania ścieków” p. F. Mequsar’a „O odbudowie skrobi” p. E. Pringshein’a, „O kantarydynie” p. G. Gadamer’a, „O reakcyi indykationowej” p. A. Jolles’a, „O objętościowym oznaczaniu moczu” przez tegoż autora i „O rozwoju biochemii koloidalnej” przez F. E. v. Hoefft’a.

Dr. T. Oryng.

Budowa atomu.

W założeniu współczesnej teorii cząstkowej budowy materii leży pojęcie hypotetycznego atomu, składającego się z kuli elektryczności dodatniej oraz pewnej ilości cząstek czyli jednostek elektryczności ujemnej, atomu, który pod wielu względami posiada

własności analogiczne rzeczywistym atomom pierwiastków chemicznych. Z hipotezą głoszącą, że w atomie chemicznym dadzą się wyodrębnić drobniejsze jego części składowe, spotykamy się niejednokrotnie w dziejach rozwoju chemii. Już w 1815 Prout wyraża przypusz-

czenie, że atomy wszystkich pierwiastków składają się z atomów wodoru. Na tej zasadzie, że przy łączeniu się atomów wodoru dla wytworzenia atomów innych pierwiastków nie może mieć miejsca strata masy, ciężary atomowe wszystkich pierwiastków powinny być liczbami całkowitemi, co jednak nie jest zgodnem z doświadczeniem. Dumas przyjmuje wówczas, że pra-atomem nie jest atom wodoru, lecz mniejszy atom, którego masa stanowi zaledwie połowę lub czwartą część masy atomu wodoru. Na korzyść pojęcia o złożonej budowie atomu przemawiają odkrycia Newlands'a oraz Mendelejewa, znane pod nazwą prawa peryodyczności pierwiastków, a głoszące, że we własnościach pierwiastków chemicznych daje się zauważyć pewna okresowość, którą można uwidocznic, układając pierwiastki w szeregu rosnącym podług ich ciężarów atomowych. Prosty stosunek pomiędzy ciężarami atomowymi niektórych pierwiastków, posiadających podobne własności, np. fakt, że ciężar atomowy sodu jest średnią arytmetyczną pomiędzy ciężarami atomowymi potasu a litu, zdaje się wskazywać na to, że atomy różnych pierwiastków posiadają coś wspólnego pomiędzy sobą. Przemawia także za tem podobieństwo widm pierwiastków z tej samej grupy systemu peryodycznego. Już oddawna sir Norman Lockyer jedynie na zasadzie badań spektroskopowych wypowiedział pogląd, iż pierwiastki w rzeczywistości są połączeniami, które w odpowiednich warunkach dadzą się rozłożyć. Na korzyść tej teorii przemawiają dalej zjawiska promieniotwórczości, polegające na przemianach, zachodzących wewnątrz atomu substancji promieniotwórczej.

Wychodząc z założenia, że pojedynczy atom jest agregatem pewnej ilości prostszych jednostek, przystępujemy do rozpatrzenia, jaką jest natura tych jednostek. Zasadniczym składnikiem każdego atomu chemicznego są cząstki, które niezależnie od substancji, z której pochodzą wszystkie są identyczne pomiędzy sobą i których masa jest znacznie mniejszą od masy atomu. Cząstki te wszystkie są ujemnie naładowane i jako takie odpychają się wzajemnie, bez wyobrażenia sobie zatem siły wiążącej je razem nie daje się pomyśleć żaden system cząstek, pozostający w równowadze, w którym odległości wzajemne pomiędzy cząstkami są skończone. Ponieważ atomy pierwiastków w stanie normalnym są elektrycznie obojętne, przeto elektryczność ujemna, zawarta w cząstkach musi być zrównoważoną odpowiednią ilością elektryczności dodatniej; atomy powinny zatem obok ujemnie naelektryzowanych cząstek zawierać także elektryczność dodatnią. O formie, w której elektryczność dodatnia występuje w atomie, wiemy dotychczas bardzo mało. Do chwili obecnej nie odkryto ani jednego ciała, naładowanego dodatnio, które posiadałoby masę mniejszą niż atom wodoru. Wszelkie dodatnio naelektryzowane systemy w gazach przy niskiem ciśnieniu, są, jak się zdaje, atomami, które przez stratę cząstek uzyskiwały ładunek dodatni. Nie wiedząc nic o sposobie, w jaki elektryczność występuje w atomie, zakładamy, że elektryczność dodatnia rozdzielona jest w nim w sposób, poddający się łatwo traktowaniu matematycznemu, mianowicie, że przedstawia kulę równomierniej gęstości, w której rozproszone są znacznie mniejsze cząstki, dążące do środka kuli, podczas gdy wzajemne ich odpychanie odsuwa je od środka; gdy cząstki znajdują się w równowadze, rozłożone są w ten sposób, że przyciąganie ładunku dodatniego znosi odpychanie innych cząstek.

Przystępujemy obecnie do rozpatrzenia, jak 1, 2, 3... n cząstek ułożą się w kuli naelektryzowanej dodatnio

i o jednostajnej gęstości, jeśli suma ładunków ujemnych cząstek równoważną jest ładunkowi dodatniemu kuli.

Jeśli obecną jest tylko jedna cząstka, — rozstrzygnięcie kwestyi jest bardzo proste: cząstka zajmie bezwątpienia sam środek kuli. Dwie cząstki są w równowadze, jeśli znajdują się w 2 punktach A i B, leżących na prostej, przechodzącej przez O środek kuli, przyczem $OA = OB$ równa się połowie promienia kuli. Trzy cząstki są w równowadze, jeśli leżą w trzech punktach A, B i C, tworzących trójkąt równoboczny, którego środek przypada w środku kuli i którego bok równa się promieniowi kuli. Cztery cząstki nie mogą znajdować się w równowadze w jednej płaszczyźnie, o ile pozostają w spoczynku; układ tego rodzaju możliwym jest jedynie, jeśli cząstki obdarzone są szybkim ruchem obrotowym. Gdy ruch nie ma miejsca, cząstki znajdują się na wierzchołkach czworościanu regularnego, którego środek przypada w środku kuli, a krawędź równa się promieniowi kuli. W tym wypadku wszystkie cząstki leżą na powierzchni kuli, która jest współśrodkową z kulą elektryczności dodatniej i przypuszczać możnaby, że dowolnej liczbie cząstek, pozostających w spoczynku, odpowiada symetryczne ich ugrupowanie na powierzchni kuli. Z obliczeń matematycznych wypada jednak, że układ tego rodzaju jest niestałym i egzystować może jedynie dla bardzo małej liczby cząstek, siedmiu, najwyżej ośmiu. Przy przechodzeniu tej ilości cząstki rozpadają się na 2 grupy. Jedna z nich, zawierająca mniejszą ilość cząstek, znajduje się na powierzchni małej bryły, współśrodkowej z kulą, reszta na powierzchni większej bryły również z nią współśrodkowej. Przy jeszcze większej ilości cząstek rozpadają się te ostatnie na 3 grupy, ułożone na powierzchni trzech kul współśrodkowych i im liczniejszemi są cząstki, tem większą musi być ilość grup, której wymaga stan równowagi. Dla znaczniejszej ilości cząstek problem staje się zbyt skomplikowanym do obliczenia. Uciekamy się do doświadczenia i do wyszukania wzoru, w którym siły, warunkujące stan równowagi, byłyby analogiczne do sił, pod których wpływem pozostają cząstki w atomie. Modelem tego rodzaju służyć może doświadczenie, dokonane przez amerykańskiego fizyka, profesora Mayer'a. Problem ułożenia cząstek polega na wykazaniu, w jaki sposób ugrupuje się pewna ilość ciał, odpychających się odwrotnie proporcjonalnie do drugiej potęgi ich odległości i pozostających pod działaniem siły, przyciągającej je do pewnego stałego punktu. Dla celów doświadczenia cząstki zastąpione są przez igły magnesowe, zaopatrzone w płytki korkowe i pływające po wodzie. Igły te, których bieguny zwrócone są wszystkie w jedną stronę, odpychają się w ten sam sposób, co cząstki. Siłę przyciągającą wywiera duży magnes, znajdujący się nad powierzchnią wody i zwrócony do górnego bieguna pływających magnesów biegunem przeciwnego znaku. Działająca na powierzchni wody składowa siła magnesu, skierowana jest do punktu, leżącego pionowo pod biegunem i proporcjonalna do odległości od tego punktu. Siły, pod których wpływem znajdują się magnesy są zatem analogiczne do tych, które działają na cząstki.

Rzucając igłę jedną po drugiej na powierzchnię wody, widzimy, że układają się w pewien określony sposób: trzy igły na wierzchołkach równobocznego trójkąta, cztery na wierzchołkach kwadratu, pięć — pięciokąta. Sześć igieł natomiast nie ułoży się na wierzchołkach sześciokąta, lecz pięć z pośród nich utworzy pięciokąt, którego środek zajmie szóstą. Siedm igiełek

utworzy pierścień z sześciu igieł z siódmą pośrodku. Układ w dwie grupy ma miejsce dopóki ilość magnesów nie przekroczy 14. Z 15 magnesów powstaną trzy grupy, z 27 cztery itd.

Jednem słowem doświadczenia te prowadzą do wniosku, że pewna ilość cząstek znajdujących się w jednej płaszczyźnie układa się w szereg pierścieni przyczem ilość cząstek w pierścieniu jest tem większą, im większy jest promień pierścienia.

Zasada powyższa ułożenia cząstek rzuca pewne światło na niektóre własności atomu. Zastosujemy ją do prawa o peryodycznym układzie pierwiastków¹⁾. Porządkujemy pierwiastki w szeregu wzrastającym podług ich ciężarów atomowych. Bierzemy dla przykładu jakikolwiek pierwiastek o niskim ciężarze atomowym, dajmy na to lit, o pewnych określonych własnościach. Te same własności posiadają jednak nie bezpośrednio sąsiadujące z litem pierwiastki, lecz spotykamy je dopiero u sodu. Następnie giną one na czas pewien i występują znów, gdy dojdziemy do potasu itd. Wracamy do układu płynących magnesów i przyjmujemy że ilość magnesów proporcjonalną jest do ciężaru atomowego pierwiastków. Jeśli zatem pewna własność związana jest z trójkątnym układem magnesów, przeto pierwiastek, którego ciężar atomowy podług tej skali równa się trzem, będzie posiadał własność powyższą. Ta ostatnia znika i występuje znów, gdy ciężar atomowy osiągnie 10, której to liczbie odpowiada znów układ trójkątny, otoczony pierścieniem z 7 magnesów. Przy powiększeniu ilości magnesów układ trójkątny znika na czas pewien i pojawia się znów przy 20 magnesach, a dalej przy 35. Układ trójkątny występuje zatem i znika w sposób analogiczny zachowaniu się pierwiastków w układzie peryodycznym.

Dalej ciekawym punktem doświadczenia Mayer'a jest to, że w pewnym miejscu natura układu zmienia się nagle wraz z ilością magnesów. Pięć magnesów tworzy jedną grupę, podczas gdy sześć rozpada się na dwie grupy. Z 14 magnesów powstają dwa pierścienie, z 15—trzy, 27—trzy, 28 natomiast—cztery itd. Szeregując pierwiastki chemiczne podług ich ciężarów atomowych, widzimy, że w pewnych punktach różnice pomiędzy własnościami sąsiednich pierwiastków są niezwykle dobitnie wyrażone. Wyjątkowo silnie wyrażoną jest np. różnica pomiędzy własnościami fluoru a sodu. Dalej panuje mniejsza lub większa ciągłość we własnościach pierwiastków, aż póki dojdziemy do chloru, po którym następuje potas. Dalsza przerwa w ciągłości leży pomiędzy bromem a rubidem itp. Zjawisko to, jak się zdaje, jest analogicznem do zmian w ugrupowaniu magnesów.

Przyjmując, że początkowo lżejsze pierwiastki powstały z połączenia pary jednostek, której element ujemny stanowi cząstka i, że atomy cięższych pierwiastków wynikły ze zjednoczenia atomów lżejszych, wnosimy, że cząstki ciężkich atomów połączone są poniekąd w wiązki i że układ cząstek w pojedynczej wiązce podobnym jest do układu cząstek w atomach lżejszych pierwiastków. W cięższych atomach wiązki takie odgrywają przeto rolę jednostek, tak, że każda wiązka odpowiada pojedynczemu magnesowi modelu Mayer'a.

Przystępujemy obecnie do rozpatrzenia, czy atom hypotetyczny, zbudowany w sposób, przyjęty przez nas wyżej, posiada jakiegokolwiek własności rzeczywistego atomu. Czy np. za pomocą modelu podanego wyżej dadzą się objaśnić własności elektryczne rzeczywistego

atomu, własności jak ta, że pierwiastki chemiczne dadzą się podzielić na duże klasy elektrododatnich oraz elektroujemnych? Dlaczego atom sodu lub potasu dąży do przyjęcia ładunku dodatniego, atom chloru zaś ładunku ujemnego? Czy wreszcie model atomu rzuca światło na wartościowość pierwiastków, tj. tę własność, która daje nam możność podzielenia ich na grupy jedno, dwu, n-wartościowych atomów, tak, że cząsteczka związku dwu pierwiastków pierwszej grupy zawiera tę samą ilość atomu obu pierwiastków, podczas gdy cząsteczka połączenia pierwiastka A pierwszej grupy z pierwiastkiem B drugiej zawiera dwa razy większą ilość atomów A niż B?

Wracamy do własności modelu atomu. Ten ostatni zawiera dużą ilość cząstek, obdarzonych szybkim ruchem. Ze zjawisk, będących w związku z przewodnictwem elektrycznem gazów, wiemy, że jedna lub kilka cząstek może być oderwanych od atomu. Dzięki swej wielkiej prędkości te ostatnie wyjść mogą po za obręb przyciągania atomu. Utrata cząstek może także nastąpić wskutek zderzenia z innymi atomami lub swobodnymi cząstkami. Atom, z którego wyrwana została cząstka zyskuje ładunek dodatni. Skutkiem tego dalsza strata cząstek jest utrudnioną, gdyż atom, dzięki swojemu ładunkowi dodatniemu następne cząstki silniej przyciąga niż pierwszą. Oczywiście łatwość, z jaką cząstki wyrwane zostają z atomu u różnych pierwiastków jest różną. W niektórych wypadkach prędkość cząstek może być dostatecznie wielką dla uwolnienia jednej cząstki z atomu. W innych ładunek dodatni, który atom posiada po wyrwaniu pierwszej cząstki nie wystarcza dla powstrzymania go od utraty drugiej, a nawet trzeciej. Tego rodzaju atomy posiadają ładunek jednej, dwu, trzech jednostek, zależnie od tego, czy jedną, dwie lub trzy jednostki tracą. Z drugiej strony możliwem jest istnienie atomu, w którym prędkość cząstek jest tak nieznaczna, że nie jest w stanie oderwać ani jednej cząstki. Takie atomy mogą nawet przyłączyć jedną lub kilka cząstek, zyskując przez to ładunek ujemny. Wielkość ładunku ujemnego zależy od siły, z jaką atomy przytrzymują swoje cząstki. Jeśli odpychanie wywierane przez ładunek ujemny jednej obcej cząstki nie jest dostatecznem dla usunięcia jednej z poprzednich cząstek atomu, lecz niezbędnym do tego jest ładunek ujemny dwu cząstek, wówczas maksymalny ładunek ujemny atomu równym jest jednej jednostce. Jeśli potrzebną jest obecność nie 2, lecz 3 cząstek dla usunięcia jednej cząstki, maksymalny ładunek ujemny atomu równa się 2 jednostkom itd. Atomy tej klasy dążą przeto do przyjmowania ładunków ujemnych i odpowiadają elektroujemnym pierwiastkom chemicznym, podczas gdy atomy klasy poprzedniej łatwo tracące cząstki odpowiadają pierwiastkom elektrododatnim. Możemy wyobrazić sobie taki atom, w którym cząstki znajdują się w tak ścisłej równowadze, że nie są w stanie utracić samorzutnie ani jednej cząstki, zyskując w ten sposób ładunek dodatni, siła jednak wywierana przez znajdujące się w pobliżu korpuskuły wystarcza dla oswobodzenia jednej cząstki. Tego rodzaju atom nie może przyjąć ani ładunku dodatniego ani ujemnego. Wyobraźmy sobie pewną ilość atomów, które łatwo tracą cząstki, zmieszanych z pewną ilością takich, które mogą obce cząstki przyjmować. Oznaczamy atom pierwszej klasy przez A, drugiej przez B i przyjmujemy, że każdy atom A może jedną cząstkę przyłączyć. Wówczas cząstki, które wystąpią z atomów A, przejdą na atomy B i przy tej samej ilości atomów obu rodzajów,

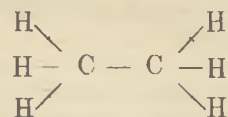
¹⁾ Dr. J. J. Thomson, Elektrizität u. Materie.

w końcu każdy atom A będzie posiadał jednostkę ładunku dodatniego, każdy atom B jednostkę ładunku ujemnego. Przeciwnie naładowane atomy będą się przyciągały, co wywoła powstanie związku B. Gdyby atom A tracił 2 cząstki, atom B zaś przyjmował tylko jedną, atom A otrzymałby ładunek 2 jednostek dodatnich, atom B ładunek jednej jednostki ujemnej. Dla wytworzenia systemu obojętnego musiałyby 2 atomy B połączyć się z jednym atomem A, czego rezultatem byłoby powstanie związku $A-B_2$. Z tego punktu widzenia przeto jednowartościowym atomem elektrododatnim jest taki atom, który, łącząc się z innym, traci jedną cząstkę. Jednowartościowym atomem elektroujemnym jest taki, który może przyjąć jedną cząstkę. Dwuwartościowy atom elektrododatni traci 2 cząstki itd. Wartościowość zależy zatem od łatwości, z jaką cząstki wstępują do atomu lub go opuszczają, ta ostatnia zaś od warunków, w których zachodzi połączenie atomów. Tak np. dla cząstki, która opuściła atom łatwiej jest oprzeć się przyciąganiu atomu, jeśli ten otoczony jest dobrym przewodnikiem, niż jeśli izolowanym jest w przestrzeni. Pojmujemy w ten sposób dlaczego wartościowość atomu do pewnego stopnia zależy od warunków fizycznych, w których zachodzi jego połączenie z innymi atomami.

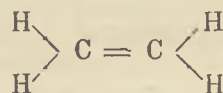
Jeżeli przyjmujemy, że przyciąganie pomiędzy 2 atomami w połączeniu chemicznym jest pochodzenia elektrycznego, to zdolność pierwiastków wstępowania w związki chemiczne powinna być zależną od łatwości, z jaką atom przyjmuje ładunek elektryczny. Atom, który nie jest w stanie przyjąć ładunku elektrycznego, tem samem nie może tworzyć związków chemicznych. Tego rodzaju atom będzie posiadał własności atomów takich jak hel lub argon.

Pogląd, że siły, wiążące atom w cząsteczce połączenia chemicznego, są pochodzenia elektrycznego, został po raz pierwszy wypowiedziany przez Berzelius'a. Tegoż samego zdania byli Davy oraz Faraday. Również Helmholtz twierdził, że najpotężniejsze z pośród sił chemicznych są pochodzenia elektrycznego. Ogół chemików przechylał się jednak zdawał raczej na stronę pojęcia o powinowactwie czyli wartościowości pierwiastków. Teoria powinowactwa jest jednak pod wieloma względami identyczną z teorią elektryczną. Według tej ostatniej wartościowość pierwiastków zależy od ilości cząstek, które atom pod wpływem atomów innych pierwiastków traci lub zyskuje. Przy przenoszeniu się cząstek z jednego atomu na drugi, pierwszy z nich zyskuje jednostkę elektryczności dodatniej, drugi—elektryczności ujemnej. Każdy atom jednowartościowy, posiadający jednostkę ładunku możemy uważać jako początek lub koniec cewki Faraday'a, początek, jeśli ładunek atomu jest dodatni, koniec, jeśli ujemny. Atom dwuwartościowy posiada 2 jednostki ładunku, jest zatem początkiem lub końcem 2 cewek Faraday'a. W ten sposób możemy liniowo, wyobrażającym wartościowości we wzorach chemicznych, nadać fizyczną interpretację, każdą z nich uważając za symbol jednej cewki Faraday'a, łączącej naładowane atomy w cząsteczce. Wzory budowy związków chemicznych dadzą się zatem i tutaj zastosować. Pomiedzy obiema teoryami istnieje jednak pewna różnica. Znak, wyobrażający w teorii chemicznej jedną wartościowość, nie posiada kierunku. Według tej teorii niema różnicy pomiędzy końcami linii, przedstawiającej wartościowość. Według teorii elektrycznej różnica ta jednak istnieje, gdyż jeden z końców odpowiada dodatniemu, drugi ujemnemu ładunkowi. Jeden lub dwa przykłady rzucą światło na

kwestję powyższą. Wybieramy ten, którego budowę wyraża następujący wzór:



Podług teorii chemicznej niema żadnej różnicy pomiędzy atomami węgla w tem połączeniu, podług teorii elektrycznej natomiast istnieje pewna różnica. Jeżeli przyjmujemy, że połączeniu atomów węgla towarzyszy przenoszenie się cząstek z jednego atomu na drugi, oba atomy węgla będą posiadały niejednakowe ładunki. Jeśli każdy z atomów wodoru posiada jednostkę elektryczności dodatniej, to jeden z atomów węgla będzie posiadał ładunek 4 jednostek elektryczności ujemnej, drugi 2 jednostki; z 2 systemów CH_3 jeden zatem będzie dodatnim, drugi ujemnym. Jeszcze większa różnica zachodzi pomiędzy atomami, połączonymi wiązaniem podwójnem, jak w etylenie:



Jeżeli przyjmujemy, że z każdym wiązaniem połączone jest przenoszenie się cząstek z jednego atomu węgla na drugi, to możliwem jest istnienie 2 połączeń izomerycznych. W jednym z nich przenoszenie cząstek zaszło w takim kierunku, że jeden z atomów węgla stracił 2 cząstki, drugi zaś tyleż zyskał. W drugiej modyfikacji przenoszenie się jednej cząstki miało miejsce w jednym, drugiej zaś w przeciwnym kierunku, tak, że ładunek atomów węgla nie uległ żadnej zmianie.

Możemy łatwo pojąć, że w związku chemicznym jeden atom jest elektrododatnim, drugi elektroujemnym, jeżeli atomy są różnego rodzaju. Powstaje bardzo ważna kwestya, gdy rozpatrujemy połączenie 2 jednakowego rodzaju atomów w cząstce gazu²⁾. Czy i w tym wypadku zachodzi przenoszenie się elektryczności tj. czy otrzymuje jeden atom ładunek dodatniej a drugi ujemnej elektryczności. Jeżeli 2 jednakowego rodzaju atomy lub grupy cząstek znajdują się obok siebie, to bezwątpienia symetryczne rozdzielenie cząstek t. j. takie, w którym przenoszenie się cząstek nie ma miejsca, będzie odpowiadało stanowi równowagi. Chodzi o to, czy równowaga ta jest stałą. Wyobraźmy sobie np. 2 naelektryzowane krople wody w naczyniu, które prawie całkowicie wypełniają. Zgęszczanie pary na ścianach naczynia jest uniemożliwione, tak, że para z jednej kropli ulega zgęszczaniu na drugiej. Jeśli obie krople są ściśle tej samej wielkości, znajdują się w równowadze, lecz równowaga ta nie jest stałą, gdyż najmniejsza nawet różnica pomiędzy kroplami wywoła szybsze wyparowanie mniejszej kropli; przy zagęszczeniu większa kropla będzie zatem jeszcze większą, mniejsza jeszcze mniejszą. Jeśli malejąc ta ostatnia przekroczy pewną granicę, to skutkiem ładunku elektrycznego ciśnienie jej pary obniży się do ciśnienia pary większej kropli i obie krople znajdą się w równowadze. W tym wypadku równowaga będzie stałą, gdyż, jeśli mniejsza kropla okaże dalszą tendencję ku zmniejszeniu, ciśnienie pary jej tak zmaleje, że przy zagęszczeniu wody, kropla ulegnie powiększeniu. Natomiast wraz z powiększaniem kropli, ciśnienie pary podnosi się i kropla maleje. Owe naelektryzowane krople wodne, które początkowo były pod każdym wzglę-

²⁾ Dr. J. J. Thomson, Die Korpuskulartheorie d. Materie.

dem równe sobie, przestaną być niemi, tak, że stała konfiguracja składać się będzie nie z 2 równych kropli, lecz z jednej dużej i drugiej małej kropli.

Innym przykładem, w którym występują siły, przedstawiając pewną analogię z siłami, działającymi wewnątrz atomu, jest następujący. Atom w stanie normalnym wyobraża zamknięte naczynie szklane, napętlone do połowy wodą i zawieszone na wadze sprężynowej. Dla uwidocznienia wpływu jednego atomu na sąsiedni przyjmujemy, że woda znajduje się w 2 jednakowych naczyniach A i B, połączonych lewarem. Równowaga może mieć miejsce bez przenoszenia się wody z A do B, lecz równowaga tu nie będzie stałą. Jeśli bowiem nieco wody przepłynie z A do B, B stanie się cięższem i pocznie opadać. Woda w B znajdzie się na niższym poziomie niż woda w A; nie powróci zatem, jakby to miało miejsce przy równowadze stałej do A, lecz będzie dopóty przepływać do naczynia B, dopóki ciśnienie powietrza w niem nie zrównoważy ciśnienia, wynikającego z różnicy poziomów. Jeżeli przeto połączymy oba naczynia, woda będzie przepływać z jednego do drugiego lub, jeżeli wyobrazimy sobie, że woda przedstawia ładunek elektryczny, jedno z nich będzie dodatnie, drugie ujemnie naelektryzowane.

Działające pomiędzy grupami cząstek siły są tego samego rodzaju, co te, o których mowa w powyższym przykładzie. Jeżeli jedna z grup otrzyma przypadkowo ładunek ujemny, to ładunek ten będzie powiększał się dopóty, dopóki odpychanie elektrostatyczne ładunku ujemnego stanie się dostatecznem dla wyrównania działania ciśnienia cząstek. W tym wypadku stałym układem dla 2 grup wzajemnie działających na siebie jest taki, przy którym jedna grupa jest dodatnia, druga ujemnie naładowana. Stosując uwagi powyższe do atomów przychodzimy do wniosku, że, jeżeli 2 atomy znajdują się dość blisko aby wywierać wzajemne działanie na siebie, jeden z nich będzie dodatnio, drugi ujemnie naładowany. Dwa atomy w dwuatomowej cząsteczce gazu mogą posiadać zatem ładunki przeciwnego znaku i siły, które łączą 2 jednakowe atomy w cząsteczce pierwiastku niezem się nie różnią od sił, łączących 2 różne atomy w cząsteczce związku chemi-

cznego. Największy ładunek, który atom przyjąć może, łącząc się z atomem tego samego rodzaju, równym jest maksymalnemu ładunkowi przy połączeniu z atomem innego rodzaju i określa się jego wartościowością. Wiele faktów zdaje się przemawiać za tem, że siły, wiążące atomy w cząsteczce gazu pierwiastkowego jak H_2 , O_2 , N_2 , posiadają ten sam charakter, co siły, które jednoczą atomy w cząsteczce związku chemicznego. Tak np. atomy helu i argonu, nie dające związków z innymi pierwiastkami, nie tworzą pomiędzy sobą cząsteczek dwuatomowych. I jeśli w połączeniach węgla atomy tego samego rodzaju związane są ze sobą, to połączenie atomu węgla z innym atomem węgla zachodzi na zasadzie tych samych praw co połączenie węgla z atomami innych pierwiastków.

Na korzyść poglądu, że atomy w cząsteczce są przeciwnego znaku, przemawia także doświadczenie Walden'a, który dowiódł, że przewodnictwo elektrolityczne ma miejsce, jeśli brom i jod rozpuścić w odpowiednim rozpuszczalniku. Brom i jod występują wówczas na obu elektrodach, co stoi w związku z przypuszczeniem, że cząsteczki bromu lub jodu dysocjują się na jony Br^+ , Br^- względnie J^+ , J^- . Za przypuszczeniem tem przemawia również fakt, że, gdy cząsteczki gazu np. pary jodu zdysocjujemy pod wpływem ciepła, przewodnictwo elektryczne zdysocjowanego gazu staje się bardzo wysokiem, fakt, który zdaje się wskazywać na to, że duże ilości dodatnich oraz ujemnych jonów obecne są w zdysocjowanym gazie.

Własności optyczne, mianowicie współczynnik załamania oraz rozpraszania światła uwarunkowane są przeciwieństwem znaków ładunków cząsteczki gazowej; dyspersja w gazie, w którym atomy cząsteczki są przeciwnego znaku, nie może być tego samego rzędu, co dyspersja w gazie, którego cząsteczki składają się z nienaładowanych atomów. Liczne doświadczenia, dokonane nad dyspersją gazów, wykazały, że pomiędzy dyspersją złożonego a prostego gazu niema istotnej różnicy. Przyjmując, że atomy w cząsteczce złożonego gazu posiadają ładunki elektryczne, tem samem przyjąć możemy, że atomy gazów prostych są również naelektryzowane.

Z. S.

XX-y Zjazd niemieckiego związku fizycznej chemii stosowanej imienia Bunsena.

Doroczny zjazd związku chemików imienia Bunsena obradował w roku bieżącym we Wrocławiu od 3 do 8 sierpnia. W zjeździe, oprócz najwybitniejszych niemieckich przedstawicieli chemii fizycznej, brali czynny udział między innymi V. Henri z Paryża i L. Bruner z Krakowa. Wygłoszono kilkadziesiąt interesujących odczytów, które obrazują, poniekąd, rozwój chemii fizycznej w ostatnim roku. Nie wszystkie działy fizykochemii były na zjeździe w mierze równej reprezentowane; a więc, chemia stanu koloidalnego, mająca dla techniki znaczenie pierwszorzędne, nie posiadała prawie żadnego referenta. Niektóre odczyty są czytelnikom „Przeglądu” już znane z działu referatowego. Poniżej podajemy streszczenie niektórych innych ważniejszych.

Na temat sprawności procesów spalania przemawiali: W. Nernst, K. Neuman, Cranz, Koeber i inni. W. Nernst—Berlin: „O maksymalnej wydajności motorów spaleniowych”. Zwykła metoda szacowania wydajności idealnie pracującej maszyny spaleniowej według wartości opałowej ciał spalanych jest, ściśle biorąc, nieprawidłowa. Termodynamika współczesna posiada trzy ściśle sposoby obliczania maksymalnej pracy procesów

spalania. Już Helmholtz dowiódł, że maksymalny idealny efekt użytkowy procesu spalania daje się obliczyć z maksymalnej siły elektrobodzącej prądu elektrycznego, który procesy spalania wytworzą w elemencie galwanicznym. Również i druga metoda, opierająca się na oznaczeniu równowagi chemicznej procesów spalania, została wskazana przez Helmholtza. Trzecia metoda polega na oznaczeniu ciepła właściwego substancji reagujących aż do bardzo niskich temperatur; przy pomocy prawa ciepłego, odkrytego przez Nernsta, można ze znalezionych wartości obliczyć ściśle stosunek ciepła spalania do efektu użytkowego. K. Neuman—Drezno: „Praca motorów gazowych”. Cranz—Charlottenburg: „Sprawność pracy ciał wybuchowych”. Höber—Kiel: „Wykonanie pracy procesów spalania w organizmie. Fiziologia działania mięśni”.

A. Stock—Wrocław: „Borowodory”. Chemia boru jest jeszcze mało zbadana. Według badań autora i uczniów jest ona bardzo skomplikowana. Badania nad połączeniami boru z wodorem wykryły większą ilość borowodorków; odkryte połączenia wskazują, że bor nie jest pierwiastkiem trzywartościowym lecz czterwartościowym. Przy zadaniu magnoboru kwasami powstają dwa borowodory: B_4H_{10} i B_6H_{12} . Pierwszy B_4H_{10} ulega rozkładowi; tworzą się przeto: gazowy B_2H_6 , stały $B_{10}H_{14}$ i jeszcze dwa inne o składzie niezbadanym stałe borowodory. Borowodory tworzą z alkaliemi sole kwasu pod-

bromowego Kwas podbromowy jest niestabilny — rozkłada się on na wodór i kwas bromowy. Podbrom potasu $\text{BH}_3 \text{OK}$ ogrzewany wydziela metaliczny potas. Fr. Auerbach: „O przemianach trudno rozpuszczalnych soli ołowiwych“.

Fichter—Bazylea: „O elektrolitycznym utlenianiu toluolu“. Przy utlenianiu toluolu w rozcieńczonym kwasie siarkowym na anodzie z dwutlenku ołowiu zostają zaatakowane atomy wodoru pierścienia. Jako produkty przejściowe powstają o-krezol i p-krezol. Ortokrezol ulega dalszemu utlenieniu do toluidynonu. Parakrezol tworzy przy dalszym utlenianiu p-oksybenzaldehyd i wreszcie, jako produkt końcowy, — hydrochinon. Obok tych dwóch produktów głównych powstaje w ilościach niewielkich aldehyd benzoowy. Ta sama metoda utleniania była stosowana i w wypadku innych węglowodorów aromatycznych — zawsze utlenieniu ulegał w pierwszej linii wodór pierścienia. Utlenienie na anodzie jest więc podobne do utleniania wodą utlenioną w obecności soli żelazowych, metodą Crossa, Bevana i Heiberga. Przez elektrolityczną oksydację nie można otrzymać z homologów benzolu kwasów karbonowych. Frantz — Heidelberg: „Zawartość ciepła i szybkość reakcji“. C. Drucker: „Schemat dysocjacji elektrolitów potrójnych“. Dawny schemat dysocjacji elektrolitów typu AB_2 , który uwzględnia tylko jony A i B, nie odpowiada rzeczywistości. Obok tych dwóch jonów egzystują również jony AB i AB_2 . Flade—Marburg: „Demonstrowanie galarety z malonianu barowego“. Galarety składają się z malonianu barowego i płynu, który można przez prasowanie usunąć.

Schall—Lipsk: „O elektrolizie w bezwodnym rozpuszczalniku. M. Le Blanc. „Fenomen Tyndalla w cieczach“. Fenomen Tyndalla polega na uginaniu światła przez cząsteczki znajdujące się na drodze promieni świetlnych. Według niektórych autorów można przez staranne oczyszczenie cieczy, otrzymać je w takim stanie, w którym nie wykażą one fenomenu Tyndalla. Takie optycznie próżne ciecz otrzymali Spring, de Bruyn i in. przez kataforezę lub przez wytworzenie osadu, który, osiadając, pociąga za sobą wszystkie zawieszone w cieczy cząsteczki. Le Blanc, przy pomocy dokładniejszych metod

optycznych stwierdził (z Kangro), że żadnym z wymienionych sposobów nie można otrzymać cieczy optycznie próżnej. Lepsze rezultaty daje oczyszczanie przez destylację. Bodenstein: „O szybkości fotochemicznego połączenia chloru z wodorem“. Ref. razem z Dux'em badali łączenie się chloru z wodorem. Odnaleziono prawo szybkości tego procesu fotochemicznego charakteryzuje go jako „pośredni proces fotochemiczny“, w którym elektron oderwany wskutek działania światła, od cząsteczki chloru aktywuje wielką ilość innych cząsteczek. W procesach zaś fotochemicznych bezpośrednich reagują li tylko cząsteczki przez światło wzruszone. Na tym podziale reakcji fotochemicznych została zbudowana nowa systematyka tych procesów. V. Henri—Paryż: „O stosunku zdolności reagowania ciał do ich absorpcji promieni ultrafioletowych“. Całym szeregiem przykładów zostało poparte twierdzenie ref., że ciała o dużej zdolności reagowania również w dużym stopniu absorbują promienie ultrafioletowe. Zależność ta jest zrozumiała wobec założenia, że procesom chemicznym towarzyszy wymiana elektronów i że, z drugiej strony absorpcja promieni ultrafioletowych warunkowana jest również przez elektrony. E. Wilke—Heidelberg: „O nowej elektrodzie wodorowej i jej zastosowaniu“. Do cienkościennej kapilary palladowej włóczonym jest pod znacznym ciśnieniem wodór, który, dyfundując przez metal, wypływa z zewnętrznej strony elektrody i powoduje przez to na elektrodzie silny ładunek wodoru. Potencjał takiej elektrody jest wyższy, niż zwykłych elektrod wodorowych. Krüger—Gdańsk: „O refleksji promieni ultraczzerwonych na biernym i aktywnym żelazie“. L. Bruner—Kraków: „Selenowodor i telurowodor jako kwasy“.—Związki te są siniejszymi kwasami niż siarkowodor. Stała dysocjacji tych trzech kwasów jest tem większa, im większy jest ciężar cząsteczkowy. F. Bergius—Hanower: „O powstawaniu antracytu“.—Dwie zasadniczo różne reakcje prowadzą do tworzenia się węgla. Jedna eksotermiczna przy wydzielaniu bezwodnika kwasu węglowego i wody w stosunkach prostych molekularnych — produkt węgiel o zawartości 84% C. Druga—endotermiczna, przebiega jeśli 84% węgiel poddać ciśnieniu 5000 atm.: produktem reakcji jest węgiel 88% (antracyt) mała ilość CO_2 i duże ilości metanu. T. O.

PRZEGŁĄD LITERATURY NAUKOWEJ.

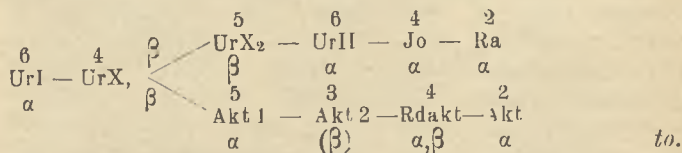
Chemia teoretyczna i fizyczna

O przewodnictwie elektrycznym bardzo cienkich warstw cieczy. A. Ungerer. (Physik. Zeitschrift 1913, 685). Przez ścisłanie dwóch odpowiednio przyszlifowanych płyt szklanych U. otrzymywał bardzo cienkie, dające się łatwo reprodukcować, warstwy cieczy. U. stwierdził, że przewodnictwo elektryczne roztworów NaCl i AgNO_3 w warstwach o grubości 10^{-4} mm (grubość warstwy U. oznaczał przez obserwację prążków interferencyjnych) nie różni się od wartości roztworów zwykłych. to.

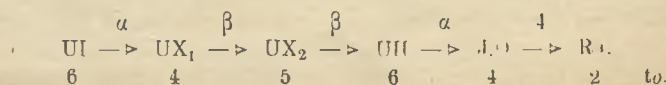
O fluorescencji pierwiastków szóstej grupy systemu peryodycznego: pary, siarki, selenu i teluru. W. Steubing. (Physik. Zeitschrift 1913, 887). Pomimo dużej ilości znanych fluoryzujących ciał chemicznych, wiadomości o fluoryzujących pierwiastkach są dotąd skąpe. W grupie pierwszej fluoryzują sól i potas (Wiedemann i Schmidt) w grupie drugiej rtęć (Hartley), w trzeciej—tal (Wood) i w siódmej—jod (Lommel) i brom (Wood). S. już poprzednio odkrył fluorescencję tlenu, obecnie zaś stwierdził, że również i trzy następne pierwiastki grupy szóstej: siarka, selen i telur fluoryzują. to.

W sprawie złożonej natury radioaktywności i o miejscu aktynu w systemie peryodycznym. O. Hahn i L. Meitner. (Physik. Zeitschrift 1913, s. 752). Pomimo licznych szczegółowych badań nad szeregiem pierwiastków promieniotwórczych pochodnych aktynium, wiele jeszcze zagadnień pozostało bez

ostatecznej odpowiedzi. Nie ustalono dotąd, w którym miejscu szeregu uranu odgałęzia się szereg aktynium; również miejsce ostatniego w systemie peryodycznym jest niepewne; sprawa kompleksu natury radioaktywności nie została jeszcze rozstrzygnięta itd. H. i M. nie znaleźli hypotetycznego $\text{Rdact } 2$, który ma powstawać z $\text{Rdact } 1$, a tworzyć Akt X. Powinowactwo szeregu aktynium z szeregiem uranu przedstawia się według H. i M. następująco (α i β są nazwami promieni, liczby u góry oznaczają miejsce w systemie peryodycznym):



O uranie X_2 — nowym pierwiastku w szeregu uranu. K. Fajans i O. Göhring (Physik. Zeitschrift 1913, 877). F. i G. stwierdzili, że uran X składa się z dwóch po sobie następujących pierwiastków: z UX_1 i UX_2 i zbadali fizyczne i chemiczne własności UX_2 . Odkrycie UX_2 potwierdza teorię o przechodzeniu grup w systemie peryodycznym dla przemian promieniotwórczych. Początek szeregu uranu przedstawia się według F. i G. następująco:



O lepkości emulsoidów w zależności od szybkości ruchu cieczy. E. Hattshiek. (Koll.-Zeitsch. 1913, 88). W naczyniu cylindrycznym, zawierającym badany płyn, znajduje się inny cylinder, zawieszony na nici w ten sposób, że osi obu cylindrów się zlewają. Przez nadanie ruchu obrotowego cylindrowi zewnętrznemu, cylinder wewnętrzny ulega wskutek tarcia cieczy odchyleniu. Stopień odchylenia jest miarą lepkości cieczy. Badania nad roztworami żelatyny wykazują, że lepkości ich nie są stałe, zmniejszają się one ze wzrostem szybkości obrotowej. Zależność powyższa zmusza do uwzględniania wielkości spadku szybkości ruchu cieczy przy zwykłych pomiarach w viskozymetrach kapilarnych, czego dotąd nie czyniono. Jest to nieodzowne wtedy, gdy szybkości wpływu porównywalnych cieczy znacznie się różnią pomiędzy sobą. to.

Przyczynek do teorii barwienia. W. Reinders. (Koll.-Zeitsch. 1913, 96). Obecnie istnieją trzy teorie barwienia: teoria chemiczna, teoria stałych roztworów i teoria adsorpcyjna. Według teorii pierwszej istota barwienia polega na powstawaniu nierozpuszczalnego barwnego związku barwnika z substancjami zawartymi we włóknie (kwas lanollinowy w wełnie, serynowy w jedwabiu itd.), który to związek we włóknie pozostaje. Barwienie włókna zarówno barwnikami zasadowymi jak i kwasowymi teorią objaśnia w ten sposób, że przypisuje składnikom czynnym włókna równocześnie własności kwasowe i zasadowe. Wiele faktów przemawia przeciw teorii chemicznej. Przedewszystkiem zabarwianiu ulegają również i takie ciała, którym trudno przypisać własności czy to kwasowe, czy to zasadowe, naprz.: szkło, azbest, krzemiany, celuloza itp. Następnie, musiałyby być ilości pobranego przez włókno barwnika równoważne ilościom kwasu lub zasady, zawartych we włóknie, czego jednak nie obserwujemy. Najbardziej decydująco przemawia przeciw chemicznej teorii barwienia to, że pobieranie barwników zasadowych bywa zwiększane przez dodatek zasady, pobieranie zaś kwasowych przez dodatek kwasów, w myśl teorii należałoby się raczej spodziewać skutku odmiennego, dodane bowiem zasada lub kwas musiałyby same zubożać częściowo kwasowość lub zasadowość włókna i pomniejszyć w ten sposób pobranie barwnika. Teoria roztworów stałych, zainaugurowana przez O. Witta znalazła na początku wielu zwolenników. Witt twierdzi, że stan barwnika we włóknie jest zupełnie analogiczny do stanu ciała rozpuszczonego, że więc między barwnikiem rozpuszczonym we włóknie (roztworem stałym) a barwnikiem w roztworze wodnym lub innym istnieje równowaga podobna do równowagi rozdziału rozpuszczonego pomiędzy dwoma niemieszającymi się wzajemnie rozpuszczalnikami (prawo Henrygo). Zadość nie czyni; stosowanie zaś tak zwanego spotęgowanego prawa Henrygo, (prawa Boedeckera, prowadzi do niemożliwych konsekwencji (naprz. że drobiny barwnika we włóknie są bardziej proste niż w wodzie). Inny, natomiast, wzór, wzór adsorpcyjny, doskonale ujmując przebieg procesów barwienia. Stąd też nowa, adsorpcyjna teoria barwienia. Wypełnienie jednak warunków izotermii adsorpcyjnej nie jest dostatecznym dowodem, że pobieranie barwnika zachodził przez zagęszczenie na powierzchni; może mieć tu miejsce również rozdzielenie barwnika pomiędzy dwoma rozpuszczalnikami, włóknem i cieczą. Mikroskopowe badania przekrojów zabarwionych włókien dowodzą, że obok wypadków, gdzie barwnik przylega do powierzchni włókna, częste są i takie wypadki, gdzie całe włókno jest równomiernie przepojone barwnikiem. Wypadek pierwszy obserwujemy przy barwieniu czerwienią turecką, bistroem manganowym, barwnikami nieorganicznymi i in. t. p., wypadek drugi przy barwieniu wełny i jedwabiu barwnikami zasadowymi, bawełny zwłaszcza merceryzowanej, barwnikami bezpośrednimi, siarkowymi, zasadowymi po uprzedniej zaprawie taniną i in. Choć naskórek (cuticula) jest w większości wypadków zabarwiony silnie, przyjęcie działania powierzchniowego nie może dostatecznie zjawiska farbowania tłumaczyć. Raczej oba procesy, adsorpcja i rozpuszczanie (stałe roztwory), zachodzą obok siebie. Jeśli konsystencja adsorbensu utrudnia dyfuzję zaadsorbowa-

nego barwnika w głąb jego, to barwnik pozostaje na powierzchni lub w warstwach zewnętrznych, jeśli zaś dyfuzja jest ułatwiona, to następuje przenikanie, rozpuszczanie. R. badał rozdział barwników pomiędzy wodą i alkoholem butylowym i znalazł w procesie tym dużo podobieństwa do zwykłego farbowania włókien. Że jednak nie można mówić o adsorpcji barwników przez płyn (alkohol butylowy), to należy raczej przypuścić, że i we włóknie barwnik ulega rozpuszczeniu, tworząc roztwory stałe, zgodnie z teorią Witta. Rezultaty tych doniosłych dla nauki o adsorpcji badań R. sprowadzają się do wniosków następujących. Rozdział barwników pomiędzy wodą i alkoholem podlega tym samym prawom, co zwykłe farbowanie włókien. Dodatek zasady sprzyja przejściu barwników zasadowych z wody do warstwy alkoholowej, dodatek kwasów—takiemu przejściu barwników kwasowych. Rozpuszczalność wolnej zasady barowej jest w wodzie mała, znaczna zaś w alkoholu i we włóknie zwierzęcym. Rozanilina, która w roztworze wodnym znajduje się jako bezbarwna zasada karbinolowa, w alkoholu butylowym lub amylovym daje zabarwienie czerwone, podobnie jak na wełnie lub jedwabiu; zjawisko to obala jeden z najwymowniejszych dowodów przemawiających za teorią chemiczną barwienia, gdyż trudno przypuścić, aby domniemane związki chemiczne, barwne sole bezbarwnej zasady barwnika, powstawały w alkoholu; niema przeto podstawy dopatrywania się tychże soli i na wyfarbowanej przędzy. Wreszcie R. uzasadnia przypuszczenie, że proces barwienia polega przeważnie na powstawaniu roztworów stałych i wykazuje wyższość tego założenia nad teorią adsorpcji. to.

Bibliografia.

- Bilder a. d. deutschen Kaltindustrie.* Monachium. Oldenbourg. (6 m.).
Binz A. Chem. Industrie u. Volksernährung. Berlin. Preimer (0,70 m.).
Dekker J. Die Gerbstoffe. Berlin. Borntraeger. (6,60 m.).
Desch C. H. Metallographie. (Przekład). Lipsk. Barth. (9 m.).
Feitler S. Die Gärungsindustrie. Wiedeń. Hölder. (8 m.).
Gadot P. Notions sur les accumulateurs électriques. Paryż 1,50 fr.).
Grotjan A. Die Entwicklung d. Malzfabrikation. Berlin. Parey. (5 m.).
Grube G. Die elektrolytische Darstellung d. Ferricyankaliums. Stuttgart. F. Enke. (4,50 m.).
Jahres. Bericht üb. d. Leistungen d. chem. Technologie. Cz. II. (Organiczna). Lipsk. Barth. (16 m.).
Jakob G. Kontrolle d. Brauerei — Mälzereimaschinen. Monachium. Oldenbourg. (10 m.).
Jakobi S. Techn. Chemie f. Maschinenschulen. Berlin. Springer. (4 m.).
Lozé E. Le charbon et le mineral de fer dans le monde. Paryż. (2,50 fr.).
Moderne Beleuchtungskörper. Drezno. Esped. d. allg. Schlosserzeitung. (5 m.).
Piest C. E. Stich i W. Vieweg. Das Zelluloid. Halla. Knapp. (8,60 m.).
Pole C. J. Die Quarzlampe. Berlin. J. Springe. (3 m.).
Sachse R. Warenkunde nach Geschäftszweigen. Lipsk. Gloeckner. (2 m.).
Sceerow S. Licht, Farbe u. die Pigmente. Lipsk. Engelmann. (3 m.).
Steuckart C. Der Zeugdruck. Lipsk. Voigt. (3 m.).
Stirm K. Chem. technologie d. Gespinnstfasern. Berlin. Borntraeger. (12 m.).
Strache H. Gasbeleuchtung u. Gasindustrie. Brunświk. Vieweg (35 m.).
Wohryzek O. Die Chemie d. Zuckerindustrie. Berlin. Springer. (20 m.).
Zeidler H. Die moderne Lederfabrikation. Lipsk. Voigt. (6 m.).

Georgiewicz G. i E. Grandmougin. Lehrb. d. Chem Technologie d. Gaspinstfasern. Cz. I. Lehrb. d. Farbenchemie. Wyd. 4-e. Wiedeń. Deuticke. (15 m.).

Schoch K. Die Aufbereitung d. Mörtelmaterialien Zement, Kalk, Gips. Wyd. 3-e. Berlin. Vrlg. d. Tonindustrie-Ztg. (40 m.).

Zimmermann W. Moderne Farben auf Holz. Wyd. 7-e. Zurich. Wehner. (6 m.).

Zimmermann W. i H. Mäder. Das Beizen u. Farben... des Holzes. Wyd. 7-e. Zurich. A. Wehner. (4 m.).

WIADOMOŚCI DROBNE.

Niemiecki handel zewnętrzny barwnikami anilinowymi.

Niemiecki handel zewnętrzny od stycznia do lipca 1913 roku wzrósł we wszystkich rodzajach barwników anilinowych, chociaż oddzielnie wzięty lipiec zapisał w niektórych produktach cofnięcie się od równoległego miesiąca roku zeszłego. Wzór barwników anilinowych i innych smołowych w lipcu 1913 wyniósł co do wartości 541,000 m, czyli o 17,000 m więcej, niż w lipcu 1912. W miesiącach od stycznia do lipca 1913 wwóz równał się wartości 3,557,000 m wobec 3,375,000 m w tym samym czasie przed rokiem. Główną dostawczynią znowu była Szwajcarya: 1688 cp w lipcu 1913 (r. z. 1529 cp.) i 10,399 cp w miesiącach od stycznia do lipca 1913 wobec 9650 cp w tym samym czasie przed rokiem. Takie mu wwozowi wywóz barwników anilinowych i innych smołowych przeciwstawił się 13,433,000 m, t. zn. przewyższył zeszłoroczny równoległy miesiąc o 3,516,000m. W pierwszych siedmiu miesiącach bieżącego roku wartość wywozowa farb anilinowych osiągnęła bardzo poważną sumę 84,251,000 m wobec 75,992,000 m w tym samym czasie 1912. Najlepszym terenem zbytu były Stany Zjednoczone Ameryki, które w lipcu 1913 zapotrzebowały 11,733 cp. albo o 1000 cetn. podw. więcej niż w lipcu 1912. Dalsze stopnie zajął wywóz do Wielkiej Brytanii: 11,003 cp (r. z. 7868 cp), do Chin 9849 (2442) cp i Austro-Węgier 5377 cp wobec 4652 cp lipca 1912. Wywóz czerwieni alizarynowej w lipcu 1913 wyniósł co do wartości 863,000 m, a więc dokładnie o 100,000 m mniej, niż w lipcu 1912; lecz w pierwszych siedmiu miesiącach 1913 wywóz stanowił 5,900,000 m albo o 1,251,000 m więcej, niż w tym samym czasie 1912. Największy wywóz 3096 (2413) cp w lipcu i 15046 (15,393) cp w miesiącach od stycznia do lipca kierował się do Indyi Wschodnich; drugie miejsce zajęła Wielka Brytania 1291 (894) cp wzgl. (4899) 7875 cp. Psстрыch barwników alizarynowych z antracenu wywieziono w lipcu 1913 za 1,084,000 m wobec 1,140,000 m r. z., a więc wywóz cokolwiek zmniejszył się od zeszłego roku; lecz sumarycznie w pierwszych siedmiu miesiącach był większy, wyrażając się 7,692,000 m wobec 7,474,000 m w 1912. Głównym odbiorcą były Stany Zjednoczone: 1330 cp w lipcu 1913 wobec 1434 w lipcu 1912; w miesiącach od stycznia do lipca 1913 wywóz do tego kraju rozwinął się na 16708 cp z 10,017 cp w 1912. Dalej następował wywóz do Wielkiej Brytanii: 1054 (1441) cp w lipcu; 6684 (7947) cp w pierwszych siedmiu miesiącach.

St. Sał.

WIADOMOŚCI BIEŻĄCE.

Dyplom państwowy chemika-eksperta. W czerwcu roku b. został wprowadzony we Francyi tytuł „Chimiste expert diplômé du Gouvernement” nadawanym osobom, które odbyły egzamin przed komisją specjalną.

Na rok 1914 jest zapowiedziana wystawa włókiennicza w Londynie.

Tow. akc. Fluid, posiadające fabrykę płynnego kwasu węglowego w Warszawie, buduje także fabrykę w Wilnie, która będzie uruchomiona na początku roku przyszłego.

Ministerium handlu i przemysłu opracowuje projekt o bezcłowym imporcie węgla kamiennego, sprowadzanego z zagranicy przez instytucje społeczne i niektóre zakłady przemysłowe.

Ministerium skarbu złoży niebawem Dumie Państwowej projekt prawa o środkach, ułatwiających działalność cukrowni. Norma emisji cukru na rynek wewnętrzny zwiększona będzie dla każdej cukrowni do 140 tys. pudów, zaś produkcja maksymalna do 280 tys. pudów. Cena nominalna akcji cukrowni obniżona będzie do 250 rb. Cukrowniom, otwieranym na dalekich kresach, przysługiwać mają ulgi specjalne; cukrownie takie mają prawo produkowania 560 tys. pud. cukru rocznie. O obniżeniu akcyzy od cukru projekt prawa nie wspomina wcale.

W poszukiwaniu za węglem kamiennym rozpoczęto niedawno próbną wiercenia w okolicy Kazimierzy Wielkiej. Wiercono tylko powierzchownie za pomocą świda ręcznego, mimo to osiągnięto już wcale pomyślne wyniki, a mianowicie: w Gołbutowie na głębokości 30 m natrafiono na pokład węgla grubości kilkudziesięciu centymetrów. Dalsze poszukiwania w toku.

Tow. akc. Petersburskie uzyskało pozwolenie jak donosi Kohle u. Erz. na otwarcie kopalni węgla i rudy żelaznej w obrębie gminy Strzyżowice oraz na budowę huty żelaznej pod Będzinem. Budowa ma być rozpoczęta na wiosnę r. 1914.

Tow. „Ł. J. Borkowski” na mocy aktu zawartego w Piotrkowie wchodzi w posiadanie cementowni w Rudnikach.

WYJAŚNIENIE.

Rysunki, umieszczone w № 16 „Przeglądu chemiczno-technicznego”.

Rys 1. Aparat „Hans Reisert, Köln” do odzeleniania wody. Woda wchodzi z rury H, rozbija się o sito R, przechodzi w formie deszczu przez cylinder D, do którego dziurkami wchodzi powietrze, nareszcie ogrzewa się parą w cylindrze F, przy czem osad tworzy się i zostaje na dnie, a czysta woda odpływa rurą F umieszczoną w połowie wysokości cylindra F.

Rys 2. Aparat firmy „Humboldt” w Kolonii do oczyszczania wody za pomocą wapna i sody.

Rys 3. Aparat tejże firmy widziany wprost (en face). Działanie aparatu B jest zbiornikiem wody surowej, skąd woda rozechodzi się po całym aparacie. C jest to zbiornik wody nasyconej sodą, a E zbiornik wody nasyconej wapnem.

Surowa woda wchodzi do aparatu przez rurkę J do rezerwuaru H stąd w kierunku strzałki przez rurę idzie do właściwej retorty reakcyjnej D. Do tejże retorty D dopływa roztwór sody z C i roztwór wapienny z E.

Roztwory mieszają się z wodą w D, osad idzie na dno i wypuszcza się od czasu do czasu przez wentyl V. Mętna woda idzie do góry wzdłuż ścian retorty D. Filtruje się przez filtr WW i napływa z aparatu oczyszczona. Dopływ roztworów regulowany jest automatycznie za pomocą pływaków K.

Rys 4. Aparaty Obermaiera w chwili kiedy cylinder z bawełną opuszcza się za pomocą windy do aparatu farbiarskiego.

Rys 5. Aparaty Obermaiera. Cylinder z bawełną przed rozpuszczeniem do środkowca.

Rys 6. Suszarnia Obermaiera w chwili wyjmowania suchej bawełny.