ROCZNIKI CHEMJI

N

POLSKIEGO A CH

CZNIKI CHEMJI

ZK

ORGA N

POLSKIEGO TOWARZYS TWA CHEMICZNEGO

162/23

POD REDAKCJĄ

PROF. JANA ZAWIDZKIEGO

ROCZNIK 1923

TOM III. — ZESZYT 1—3.

CHEMICZNEGO

IUJNYCH — OŚWIECENIA PUBL.

POLITECHNIKA ŚLĄSKA
BIBLIOTEKA GŁÓWNA
w Gliwicach
P. 162/23

P.D. 163/60

Tłocznia Tow. Straży Kresowej Sp. z ogr. odp., Warszawa, Jasna № 8.

TREŚĆ.

Unja Międzynarodowa Chemji Czystej i Stosowanej.

1. Sprawozdanie z III-ej Konferencji Międzynarodowej Chemji Czystej i Stosowanej *(W. Świętosławski)*. . . . . Str. 53

A. Sprawozdanie z Posiedzeń Polskiego Tow. Chemicznego.

1. Sprawozdania z posiedzeń Zarządu Głównego Towarzystwa . . . . . Str. 1, 185, 293
2. Sprawozdania z Walnych Zgromadzeń Towarzystwa . . . 7
3. Sprawozdanie kasowe 12
4. Sprawozdania z posiedzeń naukowych (Warszawa) . 15, 188, 297
5. Sprawozdania z posiedzeń Oddziału Krakowskiego 16
6. Sprawozdania z posiedzeń Oddziału Lwowskiego 17
7. Sprawozdania z posiedzeń Oddziału Łódzkiego. 20
8. Sprawozdania z posiedzeń Oddziału Poznańskiego 26
9. Sprawozdanie z I-go Zjazdu Chemików Polskich. 30

Odczyty i referaty wygłoszone na posiedzeniach Polskiego Towarzystwa Chemicznego i na Zjeździe Chemików [1])

149. *Bądzyński S.*, O roli kwasów oksyproteinowych w zakwaszaniu w ustroju ludzkim . . . . . Str. 36
150. *Bądzyński S. i Opieńska, J.*, O chemizmie wątroby . . . 15
151. *Białobrzeski Cz.*, Fizyka a rzeczywistość. 32
152. *Bielecki J.*, Z badań nad składem chemicznym rdestu ostrogorzkiego 35
153. — W stuletnią rocznicę urodzin Pasteura 188
*154, 155. *Błaszkowska H.*, O prawie Doroszewskiego i jego zastosowaniu do oznaczania ciepła właściwego mieszanin roztworów wodnych 34, 299
156. *Błaszkowska Z.*, Badania nad ciepłem tworzenia się wiązań atomowych typu chinoidowego 34

---

[1]) Odczyty, z których podano krótkie streszczenia w tekście, zostały oznaczone gwiazdką (*).

Str.
157. — Badania termochemiczne nad dwuazowaniem aminofenoli 55
158. *Boguski J.*, Określenie lepkości cieczy pod wysokiemi ciśnieniami i przy wielkich prędkościach 34
159. *Chodkowski* J. Pokazy wykładowe, ilustrujące szybkość przebiegu reakcyj chemicznych. 39
160. *Chrobak.*, Studja nad prężnością par zeolitów. 34
161. *Chrząszcz T.*, Wpływ temperatury na działanie amylazy . 35
162. *Dmochowski A.*, Badania nad produktami trawienia barwnika krwi za pomocą pepsyny 36
163. *Dobrowolski A.* Kontrola dzisiejszych procesów technologicznych przeróbki ropy i ulepszenia niektórych stadjów fabrykacji 36
— *Dobrzański*, patrz *Stalony-Dobrzański* . . . . . .
164. *Doliński J.* Terminologja gazów generatorowych 35
165. *Dorabialska A.* Z badań nad oksymami 35
166. *Diewoński K.* Studja nad dekacyklenem 35
167. — Studja nad dwufenylen-tiofenem 35
168. — Studja nad reakcjami podstawienia acenaftenu 35
169. — Studja nad polimeryzacją acenaftylenu 35
170. *Dziurzyński.* Prace gazowni poznańskiej nad wydzielaniem benzolu z gazu świetlnego 27
171. *Estreicher T.* O trądzie cynowym w grobach Królewskich na Wawelu 34
172. *Fensten B.* Prof. E. Noelting 37
173. *Fischler.* Kilka uwag o fabrykacji kwasu siarkowego procesem komorowym 38
174. *Garczyńska J.* W sprawie metod badania niektórych środków lekarskich 38
175. *Glixelli S.* Instytut Chemiczny Wydziału Rolniczo-leśnego Uniwersytetu Poznańskiego 34
176. *Goebel F.* Osteomalacja, jako zakwaszenie organizmu . . 36
177. *Grabowska M.* O niektórych naszych surowcach farmaceutycznych 38
178. *Grabowski Cz.* Zasady termotechniki suszarnictwa . . . 37
179. — Destylacja z parą wodną przegrzaną i rektyfikacja w oświetleniu graficznem 38
180 *Harabaszewski* J. Stan obecny nauczania chemji w szkołach średnich na podstawie ankiety 39
181. — Heurystyka i metoda laboratoryjna w nauczaniu chemji 39
182. *Hempel* J. Widoki i warunki rozwoju przysłu chemicznego w Polsce 20
183. — Obecny stan techniczny i rozmieszczenie przemysłu chemicznego w Polsce 34
184. *Hirszowski A.* O aparaturze chemicznej i materjałach konstrukcyjnych dla niej 38
185. *Hrynakowski K.* Forma kryształu, jako funkcja swobodnej

Str.

energji powierzchniowej. Wyniki pomiarów sztucznych kryształów i zastosowanie teorji minimalnej energji powierzchniowej 27
186. — Tarcie wewnętrzne roztworów nasyconych i teorja solwatacji 29
187. — Nauka a przemysł 29
188. — Badania nad zależnością między powierzchnią a masą niektórych kryształów 29
189. *Humnicki W.* Skład chemiczny niektórych olejów roślnnych 37
190. — Ester salicylowy dwujodohydryny 38
191. — Urządzenie laboratorjum chemicznego w szkole średniej 39
192. *Iwicki R.* Sposób nauczania chemji i prowadzenia laboratorjum w szkołach 39
193. *Iwanicki W.* Sole potasowe z wywaru melasowego . . . 37
194. *Jabłczyński K.* O pierścieniach azotanu srebra 34
195. — *i Kon S.* Pomiary ebulioskopowe 34
196. — Wymiary i ruchliwość jonów w roztworach wodnych 189
*197. *Jacek W.*, O krzywych rozpuszczalności jodu i siarki . . .
198 — O mierzeniu szybkości reakcji w układach niejednorodnych przy zmiennej powierzchni ciał reagujących . . . 34
199. *Junosza-Piotrowski W.*, Pochłanianie gazów i ciał lotnych 36
200. *Kamieński.* Równowaga pomiędzy wodorem i sodem. . . . 35
201. *Keh.*, O garbarstwie 37
202. *Kiełbasiński S.*, O salwarsanie 37
203 — Alkohol etylowy jako surowiec do produkcji kauczuku syntetycznego 37
204. *Kiełbasiński W.*, O zjeździe chemików-kolorystów w Insbruku 23
*205. — O konstytucji taniny i o katanolu 24
206. *Kinderman E.*, O tetrahydronaftalinie i jej pochodnych . . 37
207. *Kirkor T.*, Rys hydrologiczny Zagłębia Dąbrowskiego . . . 38
208. *Klozenberg M.*, Otrzymanie żółci chromowej zapomocą hydrosulfitu na tle pozaczerwonem, alizarynowem i indygowem 22
209. *Kling K.*, O metodzie szybkiego badania materjałów bitumicznych i tymczasowe doniesienie o badaniu podkarpackich łupków bitumicznych 36
— *Kon S.* patrz *Jabłczyński K.*
210. *Korczewski M.*, O asymilacji węgla w roślinach 17
211. — Badanie nad fermentami utleniającemi 190
212. *Korczyński A.*, Nauka a przemysł. 27
213. — Sprawozdanie z będących w toku prac Zakładu Chemji Organicznej Uniwersytetu Poznańskiego 29
214. *Korwin-Krukowski H.*, O przygotowaniu sił fachowych w zakresie metalurgji 33
215. *Koskowski B.*, Przemysł farmaceutyczny w Polsce . . . 37

Str.
216. — Stabilizacja świeżych roślin 38
217. *Kossakowski L.*, O nowym piecu do otrzymywania cynku . 38
218. *Koss A.* Sucha destylacja drzewa i widoki rozwoju tego przemysłu w Polsce 36
*219. *Krauze A.*, Otrzymywanie sody żrącej, wolnej od siarczanów, w technice fabrycznej 27
*220. *Kroch E.*, O związkach sprzężonych rtęciowo-rodanowych 18
221. *Królikowski W.*, Taryfa celna na syntetyczne produkty organiczne 36
Krukowski, patrz *Korwin-Krukowski.*
222. *Kuczyński T.* Rozdzielanie emulsji wodno-ropnych 19
223. — Nowy szemat przeróbki ropy 36
224. — Rozbudowa Państwowej fabryki olejów mineralnych w Drohobyczu 38
225. *Lachs H.*, O adsorbcji 17
226. — O dwóch typach adsorbcji 34
227. — Kształt cząsteczek węgla koloidalnego 34
228. *Lampe W.*, Sprawa ujednostajnienia słownictwa polskiego w dziedzinie chemji organicznej 33
229. — W sprawie słownictwa chemji organicznej 35
230. *Leśniański W.*, O budowie pewnych barwników nitrozowych 19
231. *Lindenfeld K.*, Esteryfikacja heminy 36
232. *Łatkiewicz S*, Nauczanie chemji, a obrona krajowa. . . . 39
233. *Maciejczyk T.*, Zadania farmaceuty, jako chemika, wobec nowego programu studjów. 38
234. *Małyszko A.*, Propaganda znaczenia chemji w szkolnictwie. 39
235. *Marchlewski L.*, Z przeżyć w przemyśle angielskim . . . 17
236. — Znaczenie chemji dla narodu 32
237. *Martynowicz Z.*, Stan obecny i organizacja Polskiego Chemicznego Instytutu Badawczego 29
238. *Miłobędzki T.* O fosforynach 29
239. *Morozewicz J.* O surowcach fosforowych w Polsce . . . 189
240. *Mościcki I.* Najważniejsze warunki celowej rozbudowy przemysłu polskiego 33
241. — O nowej metodzie rafinowania ropy 36
242. *Niementowski St.* Z chemji procesów kondensacyjnych w szeregu pyrazolonów 19
243. *Nowakowski B.* Smary krajowe i ich zastosowanie w przemyśle 37
— *Opieńska J*, patrz *Bądzyński S.*
244. *Ołolski St.* Znaczenie produkcji farmaceutycznej w przemyśle chemicznym 38
245. *Parnas J.* Mechanizm fermentacji i spalań ustrojowych . 17
246. *Panhauser J.* O destylacji gazoliny pod ciśnieniem . . . 19
— *Piotrowski*, patrz *Junosza-Piotrowski W.*
247. *Pleśniewicz St.* Wykształcenie chemiczne młodzieży, koń-

Str.

czącej szkoły średnie, w świetle wymagań stawianych jej w szkołach wyższych 39
248. *Płużański W.* Podstawy organizacji przemysłu chemicznego w Polsce 20
249. — Przemysł przetwórczo-smołowy w Polsce przed wojną i obecnie 37
250, 251. *Płużański W. i Szeunert A.* Z bieżących zagadnień przemysłu chemicznego 15
252. *Podraszko J.* Przemysł tłuszczowy w Polsce 37
253. *Pożaryski M.* Pokaz kinoskopu inż. St. Śliwińskiego . . 39
*254. *Reinking A.* O postępach w drukarstwie 25
255. *Rewieński.* Jak przeciwdziałać niebezpiecznym wypadkom w laboratorjum 39
256. *Robel J.* O działaniu soli dwuazonowych na 2, 4-dwumetylopyrol 35
— *Sianożęcki,* patrz *Wojnicz-Sianożęcki Z.*
257. *Siwicki A.* W sprawie technicznego wyzyskania amonjaku w cukrowni 37
258 *Śliwiński T.* Bilans handlowy przemysłu chemicznego w Polsce 33
259. — Melas jako surowiec dla przemysłu chemicznego . . . 37
260. *Sławiński K.* O nienormalnych zjawiskach w grupie terpenów 35
261. *Smoleński K.* Badania nad związkami pektynowemi . . . 35
262. — Ropa naftowa jako surowiec dla przemysłu chemicznego 36
263. — Otrzymanie kleju i alkoholu metylowego z wysłodków buraczanych 37
*264. *Sommerfeld S.* O kottonizacji lnu 20
*265. — O zastosowaniu kolorystyki w przemyśle lnianym . . 23
266. *Stalony-Dobrzański J.* O najprostszym spintaryskopie . . 39
267. *Starczewska H.* Komunikat w sprawie cechowania bomb kalorymetrycznych 36
268. *Sucharda Ed.* Studja nad pochodnemi 1, 8 naftiridyny . . 19
*269. *Suchodolski J.* O działaniu aminów zawierających ujemne podstawniki na czterochloroparabenzochinon 26
270. *Świderek M.* O węglu aktywowanym 36
271. *Świerczewski Cz.* W sprawie węgla gazowniczego . . . 36
272. *Świerczyński K.* Eter kosmiczny i grawitacja 25
*273. *Świętosławski W.* Sprawozdanie z konferencji Międzynarodowej w Lyonie 15, 53
274. — Udział Polski w pracach Unji Międzynarodowej Chemji Czystej i Stosowanej 33
275. — W sprawie podziału składników pomiędzy fazą gazową i ciekłą lub dwiema fazami ciekłemi 35
*276. — W sprawie systematyki reakcyj kontaktowych 189
*277. — Prawo Raoulta a prawo Vant Hoffa 298

Str.

278. *Szeunert A.*, Sprawozdanie z Kongresu Chemji Przemysłowej w Marsylji 15
279. — O konferencji w Lyonie i Marsylji 25
280. — W sprawie ochrony wynalazców i odpowiednich propozycyj, wysuniętych przez Unję Międzynarodową Chemji Czystej i Stosowanej 33
— — patrz *Płużański W.*
281. *Szperl L.*, O działaniu siarki na związki aromatyczne. . . 35
282. *Szumski J.*, Rafinowanie stopów złotych niższej i wyższej próby 38
283. *Szyszkowski B.*, O układzie perjodycznym pierwiastków . 34
284. — O hypotezie Ghosh'a 34
285. *Tokarski I.*, O fosforytach polskich 19
286. *Trepka E.*, O potrzebie zorganizowania się chemików, interesujących się zagadnieniami z zakresu przem. chemicz. 33
287. — Wspomnienie pośmiertne o ś.p. Janie Kozłowskim . . 298
288. *Turski I.*, Przyczynki do chemji benzantronu 37
289. *Weil St.*, Studja nad środkami miejscowo-znieczulającemi . 38
290. *Wierzchowski S*, O dodatkowych czynnikach pożywienia . 35
291. *Wiślicki F.*, Konieczność wyłonienia Komisji w celu określenia chemicznych i fizycznych własności celulozy, ewentualnie włókien sztucznych 37
292. *Wojnicz-Sianożęcki Z.*, Wrażenia z wystawy przemysłu chemicznego w New-Yorku 33
*293. Układ perjodyczny pierwiastków w związku z ruchami i budową atomów 190
*294. — Wrażenia z wystawy przemysłu chemicznego jesienią 1922 r. w New-Yorku. 297
295. *Woyno T.*, Promienie Roentgena i budowa kryształów . . 33
296. *Woźnicki St.*, Przemysł cukrowniczy polski i warunki jego dalszego rozwoju 37
297. *Zaleski J.*, Badania nad heminą 36
298. *Zawadzki J.*, Sprawozdanie z doświadczeń nad przemianą siarczanów ziem alkalicznych na związki tech. pożyteczne 38
299. — Sprawozdanie ogólne z I-go Zjazdu Chemików Polskich 297
300. *Zawidzki J.*, O mechanizmie cząstkowym reakcyj autokatalitycznych 7
301. — Chronologiczny przegląd chemików polskich od początku 17-go stulecia (okazany na przezroczach) 33
302. — Nasze czasopiśmiennictwo chemiczne i potrzeba jego konsolidacji 33
303. — O rozszerzeniu dotychczasowych ram kinetyki chemicznej 34
304. — O mechanizmie drobinowym reakcji autokatalitycznych 34
305. — O szczególnym przypadku autokatalizy złożonej . . . 299

B. Prace.

Str.

46. **Dominikiewicz M.** Metoda mikrochemicznego różniczkowania węglanów 165
47. — Pogląd na budowę rdzenia benzolowego 326
48. — O budowie pochodnych fluoranu i ftalofenonu 350
49. **Jakób W. F.** Studja analityczne. I. O strącaniu szczawianu wapniowego w obecności cytrynjanu amonu jako czynnika przeszkadzającego 308
50. **Jabłczyński K.** Pierścienie Lieseganga 228
51. — Wymiary jonów w roztworze wodnym . . . . . .
52. — i **Kon S.** Badania ebulioskopowe 206
— **Jezierski T.** patrz **Szperl L.**
53. **Klemensiewicz Z., Tadeusz Godlewski.** Wspomnienie pośmiertne 192
— **Kon S.**, patrz **Jabłczyński K.**
54. **Klisiecki L. i Sucharda Ed.** Syntezy pewnych pochodnych (pirymidyno - 5.6') - 2.3 - pirydyny i otrzymanie bezwodnika kwasu 2 aminonikotynowego 251
55. **Sianożęcki-Wojnicz Z.** Układ perjodyczny pierwiastków w związku z budową i ruchami atomów 261
56. **Sławiński K.** O nienormalnych zjawiskach w grupie związków terpenowych w świetle rozszerzonej teorji Thielego . . 200
57. — W sprawie budowy terpenów dwupierścieniowych . . . 378
58. **Smoleński K.** Badania nad związkami pektynowemi 86
59. — Próby otrzymywania metylo-glukuronidu przez utlenianie metylo-glukozydu 153
60. **Sucharda Ed.** Kondensacja kwasu 2-aminonikotynowego z kwasem chlorooctowym na pochodne (pyrolo 4'. 5) - 1 - 3 - pirydyny 236
— **Sucharda Ed.** patrz **Klisiecki L.**
61. **Szperl i L. Jezierski T.** O działaniu siarki na związki organiczne VII. Chinolina i siarka 177
— **Wojnicz**, patrz **Sianożęcki-Wojnicz Z.**
62. **Zawidzki J.** O mechanizmie drobinowo-kinetycznym reakcyj autokatalitycznych 64
63. — O szczególnym przypadku atokatalizy złożonej 301

SOMMAIRE.

A. Compte rendus de la Société Chimique de Pologne

Pg.

1. Compte rendu des séances du Conseil d'Administration 1, 185, 293
2. Compte rendu des séances générales 7
3. Compte rendu du Trésorier 12
4. Compte rendu des séances scientifiques (Varsovie) . 15, 188, 197
5. Compte rendu des séances scientifiques, Section de Cracovie
6. Compte rendu des séances scientifiques, Section de Lwow . 17
7. Compte rendu des séances scientifiques, Section de Lodź . . 20
8. Compte rendu des séances scientifiques, Section de Poznan . 26
9. Compte rendu de I-er Congrés des Chimistes de Pologne . . 30
10. Compte rendu de la IV-me Conference International de la Chimie Pure et Appliqué par W. Swiętosławski 53

B. Memoires présentes à la Société Chimique.

Pg

46. **Dominikiewicz**, Une méthode d'analyse microchimique des corbonates . . . . . 165.
47. — Une hypothese sur la constitution du noyau benzénique . . 326
48. — Sur la constitution des dérivés du fluorane et de la phtalophénone 350
49. **Jakób W. F.** Etudes analytiques. I Sur la précipitation de l'oxalate de calcium en presence de citrate d'ammonium comme un facteur gênent 308
50. **Jabłczyński K.** Les anneaux de Liesegang. 228
51. — Les mesures des ions dans une solution aqueuse . . .
52. — et **Kon St.** Etudes ebullioscopiques 206
53. **Kiemensiewicz Z.** Thaddé Godlewski, Notice necrologique . . 192
54. **Klisiecki L.** et **Sucharda Ed.** Sur les synthèses de quelques dérives de la (pyrimidine 5' 6') -2, 3-piridine et sur l'obtention d'anhydride 2-amino-nicotinique 251
55. **Sianożęcki-Wojnicz Z.** Le systéme périodique des éléments en connexion avec la structure et les mouvements des atomes 261
56. **Sławiński K.** Sur les phénomenes anormales dans le groupe des terpènes 200

Pg.
57. — Sur la constitution des terpénes bicycliques 378
58. **Smoleński K.** Recherches sur les corps péctiques 86
59. — Essais de préparation de methyl-glucoronide par oxydation du methyl-glucoside 153
60. **Sucharda Ed.** Sur la condensation de l'acide 2-aminonicotinique avec l'acide chloroacetique en dérivés de la (pyrrol-4,5) -2,3-piridine 236
61. **Szperl L. Jezierski T.** Sur l'action du soufre sur les composés organiques. VII Quinolèine et soufre 177
62. **Zawidzki J.** Sur le mecanique moléculaire-cinétique des reactions autocatalytiques 64
63. — Sur un cas particulier d'autocatalyse complexe. 301

Sprawozdania z posiedzeń Polskiego Towarzystwa Chemicznego

I.

Sprawozdania z posiedzeń Zarządu Głównego Towarzystwa.

Posiedzenie XXXVI z dnia 12 października 1922 r. Przewodniczy prezes prof. Zawidzki, obecni członkowie pp. Bądzyński, Bielecki, Lampe, Świętosławski, Zaleski, Zawadzki.

Uchwalono podziękować „Tomaszowskiej Fabryce Sztucznego Jedwabiu" za ofiarę w kwocie 400.000 mk., złożoną na cele Towarzystwa Chemicznego. Kooptowano do Zarządu w charakterze pomocnicy sekretarzy p. Dr. Alicję Dorabialską. Zatwierdzono propozycje prezydjum w sprawie pensji biura Zarządu oraz w sprawie zaangażowania nowej pracowniczki biurowej na miejsce dawnej urzędniczki, jak również w sprawie przedłużenia umowy z buchalterem. Przyjęto do wiadomości sprawozdanie prof. Świętosławskiego z Konferencji Międzynarodowej Chemji Czystej i Stosowanej w Lyonie i wyrażono mu podziękowanie za owocne reprezentowanie Towarzystwa. Wyznaczono cenę „Roczników Chemji" t. I dla nowych członków i dla Zakładów Naukowych na mk. 3.000, dla obcych na mk. 4,500; zeszytu I (1—3) tomu II dla członków mk. 1.000, dla osób postronnych mk. 1.500; odbitki z wykazem symboli fizyczno-chemicznych i listą skrótów bibljograficznych na mk. 300 dla członków, mk. 400 dla osób postronnych.

Na członków nadzwyczajnych Tow. zostali przyjęci pp.:

546. Dr. Flatau Juljan, dyrektor fabryki, Poznań. Matejki 46.

547. inż. Liwowski Jan Karol, asyst. Polit. Warsz., Grodzisk, willa „Szarotka".

548. inż. Płoński Stanisław, kierownik fabryki, Postyn, Rynek 12,
549. Dr. Skarżyński Wiktor, przemysłowiec, Warszawa, Złota 54,

Posiedzenie XXXVII z dn. 19 października 1922 r. Przewodniczy prezes prof. Zawidzki, obecni członkowie pp. Benedek, Bielecki, Dorabialska, Lampe, Świętosławski, Szperl, Zaleski i Zawadzki.

Odczytano list p. Zofji z Leppertów Majewskiej, zawiadamiający, że rodzina ś. p. Władysława Lepperta ofiarowała w myśl życzenia zmarłego Polskiemu Towarzystwu Chemicznemu księgozbiór, złożony z kilku kompletów czasopism, oraz wielu dzieł chemicznych. („Berichte" 1868—1905, Pharmazeutisches Centralblatt 38 tomów, Annalen der Chemie Pharmazie 82 tomy, komplet Chemika Polskiego, 121 dzieł w 184 tomach, wreszcie 19 tomów różnych czasopism). Uchwalono złożyć serdeczne podziękowanie rodzinie p. p. Leppertów za ten bogaty dar. Uproszono prof. Bieleckiego o opiekę nad bibljoteką Towarzystwa. Wybrano Komisję organizacyjną Zjazdu Chemików w osobach. p. p.: Harabaszewskiego, Lampego, Świętosławskiego i Trepki.

Na członków nadzwyczajnych przyjęci zostali p.p.:

550. inż. Dechaine Henryk, chemik drukarni Tow. L. Geyer, Łódź.
551. inż. Jezierski Tadeusz Wacław, asyst. polit., Warszawa, Wiejska 15.
552. inż. Kniażykowski Eugenjusz, chem. Tow. „Przemysł Chemiczny w Polsce", Zgierz, Wesoła 26.
553. Dr. Koenig Brunon, chemik Państ. Zakł. Badania Żywności, Łódź, Pabjanicka 49.
554. Kronman Józef, stud. Uniw., Warszawa, Prosta 19.
555. inż. Rublew Tobjasz, chemik fabryki Allart Rousseau, Łódź, Kątna 17.
556. Sommerfeld Seweryn, chemik-kolorysta, Łódź, Przejazd 40.

Posiedzenie XXXVIII z dnia 16 listopada 1922 r. Przewodniczy prezes prof. Zawidzki, obecni członkowie pp. Bądzyński, Bielecki, Lampe, Świętosławski, Szperl, Zawadzki i Dorabialska.

P.D. 163/60

Ustalono termin i porządek obrad Walnego Zgromadzenia. Przyjęto do wiadomości oświadczenie skarbnika w sprawie zamiany pożyczki Odrodzenia na pożyczkę złotą (po dopłaceniu gotówką sumy 24.000 Mk). Uchwalono, że wobec zbyt wielkich ofiar Francuskiego Towarzystwa Chemicznego na rzecz członków polskich tego Towarzystwa (składka 1000 Mk. za rok 1922), należy na przyszłość wyznaczyć składkę we frankach i zaproponować Francuskiemu Towarzystwu Chemicznemu wyznaczenie tej składki na 40 franków. Przyjęto do wiadomości komunikat prof. Bądzyńskiego w sprawie zawiązania Komitetu obchodu rocznicy Pasteura, uchwalono wydelegować do tego Komitetu prof. Bieleckiego, oraz poświęcić jedno z posiedzeń odczytowych Towarzystwa omówieniu prac i zasług Pasteura.

Na członków nadzwyczajnych przyjęci zostali pp.:

557. inż. Bobrowa Lidya, asyst. Uniwer. Poznań—Sołacz, Zakład Chemji Ogólnej Wydziału Roln-Leśnego.
558. Deniszczukówna Stanisława, asyst. Uniwer., Poznań—Sołacz, folwark.
559. inż. Joszt Rudolf, asyst. Polit., Lwów, Grottgera 6.
560. Leszczyński Tadeusz, asyst. Polit., Warszawa, Emilji Plater 7.
561. Mędlewska Eufemja, nauczycielka, Poznań, Młyńska 11.
562. Piekarska Halina, chemik firmy L. Spiess, Warszawa, Jerozolimska 57.
563. Szeunert Artur, Dyrektor Tow. „Przemysł Chemiczny w Polsce", Zgierz, Wesoła 28.
564. Dr. Czaporowski Leonard, asyst. Uniwer., Lwów, Lwowskich Dzieci 68.

Posiedzenie XXXIX z dnia 23 listopada 1922 r. Przewodniczy prezes prof. Zawidzki obecni członkowie pp. Bądzyński, Benedek, Bielecki, Lampe, Świętosławski, Szperl, Zaleski, Zawadzki oraz p. Dorabialska.

Ustalono wnioski Zarządu na Walne Zgromadzenie w sprawie wysokości składki na rok 1923, w sprawie rozsyłania „Roczników Chemji" wszystkim członkom, oraz listę proponowanych członków przyszłego Zarządu. Wysunięto kandydatury:

na prezesa prof. Mościckiego, na wiceprezesa prof. Świętosławskiego. Uchwalono przesłać życzenia powitalne do Towarzystwa Farmaceutycznego. Uchwalono zwrócić się do Wydziału Nauki Ministerstwa Wyznań Religijnych i Oświecenia Publicznego w sprawie opłaty zaległych składek do Unji Międzynarodowej Chemji Czystej i Stosowanej. Przedyskutowano sprawę udziału delegatów polskich w pracach Komisji Unji Międzynarodowej, wyrażono życzenie, aby delegacja polska na Konferencję w Cambridge składała się z 4 członków, w tem jednego z ramienia Akademji Umiejętności. Uchwalono zwrócić się do Akademji Umiejętności w sprawie poparcia finansowego dla Tables des Constantes oraz w sprawie bibljografji prac chemicznych polskich.

Na członka nadzwyczajnego przyjęty został
565. inż. Tupalski Aleksander, dyr. Sp. Akc. Hajnówka, Warszawa, Smolna 16.

Posiedzenie XL z dnia 7 grudnia 1922 r. Przewodniczący prezes prof. Zawidzki, obecni członkowie pp. Lampe, Smoleński, Świętosławski, Szperl, Zaleski, Zawadzki oraz p. Dorabialska.

Ustalono wnioski Zarządu na Walne Zgromadzenie w sprawie wysokości wpisowego i składki członków wspierających na rok 1922. Ustalono termin Zjazdu Chemików na 3 kwietnia r. 1923 i omówiono w ogólnych zarysach plan organizacji Zjazdu.

Posiedzenie XLI z dnia 21 grudnia r. 1923. Przewodniczy prezes prof. Zawidzki, obecni członkowie p. p. Bądzyński, Bielecki, Lampe, Płużański, Świętosławski, Szperl i Zawadzki oraz p. p. Dorabialska i Trepka. Rozpatrzono program Zjazdu Chemików, przedstawiony przez prof. Świętosławskiego, ustalono, że posiedzenia Zjazdu odbywać się będą od 3 — 6 kwietnia i zestawiono listę osób z zagranicy, któreby należało zaprosić. Uważając jednak ten Zjazd za pierwszą próbę tego rodzaju na ziemiach polskich, postanowiono ograniczyć liczbę osób zaproszonych z poza Polski do minimum.

Posiedzenie XLII i XLIII z dnia 10 i 11 stycznia 1923 r. wspólnie z delegatami Oddziałów lokalnych. Przewodniczy

prezes prof. Zawidzki, obecni delegaci Oddziału Łódzkiego p. p. Hirszowski i Lipkowski, delegat Oddziału Poznańskiego prof. Hrynakowski, członkowie Zarządu p. p. Bielecki, Lampe, Świętosławski, Szperl, Zaleski i Zawadzki oraz p. Dorabialska. Rozpatrzono przedstawione przez Zarząd i nadesłane przez Oddziały wnioski na walne Zgromadzenie i ustalono ostateczną redakcję tych propozycyj. Zestawiono listę proponowanych kandydatów do Zarządu i Komisji Kontrolującej. Przyjęto do wiadomości, że jednocześnie ze Zjazdem Chemików odbędzie się Zjazd Fizyków i zdecydowano odbyć wspólne posiedzenie inauguracyjne i końcowe. Stwierdzono, że na listę członków zwyczajnych wpisać należy następujących członków nadzwyczajnych: Biernackiego Stanisława, Bieżanko Czesława, Birnsteina Gustawa, Błaszkowską Helenę, Błaszkowską Zofję, Budzianowskiego Władysława, Ciechanowskiego Jerzego, Chanieckiego Mieczysława, Chrząszczewską Annę, Chrząszczewskiego Józefa, Dianni Jadwigę, Dobrowolskiego Romualda, Dziurzyńskiego Antoniego, Fiedlerównę Marję, Filipkowskiego Stefana, Fiszlera Jakóba, Flakera Hugona, Fordońskiego Mieczysława, Gawlińską Annę, Glasera Romana, Goldberżankę Stefanję, Górskiego Stanisława, Grzybowskiego Stefana, Guthkego Brunona, Habermana Edwarda, Hłaskę Marjana, Holzgrebera Jana, Horoszewicza Marjana, Janczakównę Stanisławę, Jezierskiego Witolda, Kamieńskiego Bohdana, Kamińskiego Feliksa Karczewskego Wacława, Karpińskiego Marcelego, Kączkowskiego Józefa, Kempińskiego Stanisława, Kiełbasińską Irenę, Kiełbasińskiego Władysława, Kierzka Leona, Kindermana Edwarda, Kirkora Teodora, Kłoczkowskiego Jana, Kniatównę Jadwigę, Kona Józefa, Kossakowskiego Ludwika, Wierusz-Kowalskiego Jana, Skarbek Kraszewskiego Jana, Krasnodębskiego Kazimierza, Kropiwnickiego Edwarda, Kryńskiego Jerzego, Krzeczkowską Irenę, Krze-

na Edmunda, Krzyżanowskiego Alfreda, Kurmana Witolda, Lachmana Feliksa, Laskowskiego Karola, Leleszową Bronisławę, Liberadzkiego Leona, Linde Stefana, Lipszyca Adolfa, Loriównę Zofję, Małkowską-Jakimowiczową Zofję, Marciniaka Bolesława, Mazurkiewicza Andrzeja, Moroza Aleksandra, Namysłowskiego Jana, Namysłowskego Stefana, Narbutta Henryka, Niewiadomskiego Stanisława, Nowakowskiego Bronisława, Nowotną Annę, Obarskiego Stefana, Olesiównę Jadwigę, Opieńską Janinę, Pickholza Feliksa, Piwońskiego Emila, Pleśniewicza Stanisława, Płacheckiego Witolda, Podraszko Jana, Proniewskiego Grzegorza, Przybylskiego Stanisława, Romiszewskiego Wilhelma, Rotszajnową Zofję, Rzędowskiego Maurycego, Rzymowską Czesławę, Salma Jana, Sachsa Józefa, Seydę Antoniego, Siedleckiego Antoniego, Sikorskiego Stefana, Starczewską Halinę, Swiderka Marjana, Szymankiewicza Stanisława, Tokarskiego Juljana, Topolnickiego Zygmunta, Walczyńskiego Jana, Wandycza Damiana, Wertensteinową Matyldę, Wiklendta Jana, Wiśniewskiego Feliksa, Włodka Jana, Wolmera Jana, Załęskiego Edmunda, Zięborąka Jana i Żmigroda Stanisława.

Na członków nadzwyczajnych przyjęci zostali pp.:

566. Dr. Beździk Antoni, dyrektor fabryki, Łódź, Karola 36.
567. Bidziński Zygmunt, stud. i asyst. Uniwers., Poznań
568. Dołżyk Feliks, asyst. Uniwers., Poznań—Solacz, ulica Sołacka, Instytut Chemji Ogólnej.
569. Lipiński Konstanty, stud. i asyst. Uniwers., Poznań, Mickiewicza 1.
570. Świderkowa Halina, stud. pol., Warszawa, Wspólna 7.
571. Teszczenko-Czopiwski Iwan, prof. Akademji Górniczej, Kraków, Podgórze, Akademja Górnicza.
572. Zborowska Marja, asyst. Uniwers., Warszawa, ulica Smolna 14.

573. Inż. Zdrojewski Stanisław, kierownik oddziału Polskiego Tow. Gazow., Poznań ul. Romana Szymańskiego 4. Uchwalono przedstawić kandydaturę p. Adolfa Lipszyca na członka Francuskiego Towarzystwa Chemicznego.

II.

Sprawozdania z Walnych Zgromadzeń Towarzystwa.

V-e Zwyczajne Walne Zgromadzenie z d. 11 Stycznia 1923 r.

Przed rozpoczęciem zgromadzenia prof. Zawidzki wygłosił odczyt p. t. *„O mechanizmie cząsteczkowym reakcyj autokatalitycznych"* *).

Na przewodniczącego zebrania powołano prof. Jabłczyńskiego, na sekretarza p. Pleśniewicza.

Sekretarz Tow., Dr. Zawadzki, odczytał protokół walnego Zgromadzenia z d. 5 Stycznia 1922 r., listę nowych członków zwyczajnych i sprawozdanie Zarządu z działalności Tow. za rok 1922. Ze sprawozdania tego przytaczamy następujące najważniejsze punkty.

W okresie sprawozdawczym przyjęto członków nadzwyczajnych 73 (włączając przyjętych na posiedzeniu z d. 10 Stycznia 1923 r.), wspierających 1, na listę członków zwyczajnych wpisano 105 dawnych członków nadzwyczajnych. Śmierć zabrała 5 członków: inż. Feliksa Bańkowskiego, dr Stanisława Krzyżankiewicza, stud. Henryka Rutkowskiego, dyr. Jana Śniechowskiego i dr. Tadeusza Staniewicza. Wyjechali pp. Gebauer i Gartner. Tow. „Miedziankit" weszło w skład innej Spółki. Towarzystwo liczy obecnie ogółem członków 550, a mianowicie zwyczajnych 412, nadzwyczajnych 119, wspierających 19.

Wybrany przez Walne Zgromadzenie z d. 5 Stycznia 1922 r. zarząd ukonstytuował się, jak następuje: prof. Zawidzki prezes, prof. Bądzyński i prof. Niementowski wiceprezesi, prof. Szperl skarbnik, prof. Świętosławski i Za-

---

*) Odczyt ten będzie wydrukowany w całości w innem miejscu.

wadzki sekretarze, inż. Benedek, prof. Korczyński, prof. Lampe, prof. Marchlewski, prof. Mościcki, dyr. Płużański, prof. Sławiński, prof. Smoleński i prof. Zaleski członkowie.

Zarząd odbył w okresie sprawozdawczym 15 posiedzeń. W pracach Zarządu brała od października udział Dr. Alicja Dorabialska w charakterze pomocnicy sekretarzy.

Komisję Kontrolującą stanowili prof. Dzierzgowski, prof. Morozewicz i dyr. Pietruszyński.

Staraniem Komisji odczytowej odbyło się w Warszawie 14 posiedzeń naukowych (jedno w Stowarzyszeniu Techników), na posiedzenia uczęszczało średnio osób 114, najwięcej 350, najmniej 47, przewodniczącym Komisji odczytowej był prof. Lampe.

Sekcja popierania przemysłu chemicznego wydała mapę przemysłową polskiej części Górnego Śląska, opracowaną przez inż. Bergera, dostarczała materjały dla Państwowej Rady Chemicznej i dla Związku Zawodowego Wielkiego Przemysłu Chemicznego. Sekretarzem sekcji był inż. Sommer. W okresie sprawozdawczym wydano zeszyt 7 — 9 t. I oraz zeszyt 1—3 t. II „Roczników Chemji". Druk zeszytów dalszych uległ przerwie wskutek strejku zecerów w Krakowie.

Wzamian za „Roczniki Chemji" Towarzystwo otrzymywało bezpłatnie następujące czasopisma: *Bulletin de la Société Chimique de France, Chimie et Industrie, Revue de Produits Chimiques, Bulletin de la Société Chimique de Belgique, Helvetica Chimica Acta, Journal of the Society of Chemical Industry, Journal of the American Chemical Society, Canadian Chemistry and Metallurgy, Monatshefte für Chemie, Rozpravy Ceské Akademie Ved Umeni, Japanese Journal of Chemistry,—Physics; — Botany; — Geology and Geografy, Buletinul Societatei de chimie din Romania, Anales de la Sociedad Espanola de Fisica y Quimica, Przemysł Chemiczny, Kosmos, Prace Matematyczno-Fizyczne, Przegląd Gazowniczy, Gazeta Cukrownicza, Wiadomości Farmaceutyczne, Przegląd Techniczny, Gazeta Rolnicza, Roczniki Farmacji, Czasopismo Techniczne, Sprawozdania Państwowego Instytutu Geologicznego, Pamiętnik Państwowego Instytutu Gospodarstwa Wiejskiego w Puławach, Technik Gorzelniczy, Przemysł i handel chemiczny i farmaceutyczny, Ty-*

godnik Dostaw. Od 1 Stycznia 1923 r. bibljoteka Tow. otrzymywać będzie *Journal of Chemical Society.* Po zniżonej cenie Tow. otrzymuje *Tables annuelles des Constantes et Données Numeriques.* Bibljoteka prenumeruje zbiór patentów amerykańskich, (*The official Gazette of the United States Patent office*) zbiór patentów angielskich, *(The Illustrated Official Journal— Patents). Journal of the Industrial and Engineering Chemistry.* Bibljoteka otrzymała w okresie sprawozdawczym bogaty dar od spadkobierców ś. p. Władysława Lepperta oraz dary od p. Harabaszewskiego i prof. Korczyńskiego, nadto Towarzystwo przejęło na własność majątek i prawa dawnego „Chemika Polskiego" (roczniki i poszczególne zeszyty „Chemika Polskiego" z lat ubiegłych, kilkanaście książek i broszur). Na mocy porozumienia z Radą Wydziału Chemji Politechniki Warszawskiej, bibljoteka Towarzystwa jest zdeponowana w bibljotece podręcznej Wydziału Chemji. Członkowie Towarzystwa mają prawo w godzinach urzędowych korzystać na miejscu z bibljoteki Towarzystwa oraz bibljoteki Wydziału Chemji.

158 członków Towarzystwa korzystało z prawa należenia do Société Chimique de France na warunkach ulgowych.

Towarzystwo brało stale udział w pracach Państwowej Rady Chemicznej oraz Komisji Azotowej. Delegatami do Rady byli dyr. Lipkowski, prof. Smoleński i dr. Zawadzki, zastępcami dr. Doliński, inż. Kwiatkowski i dyr. Pietruszyński, delegatem do Komisji Azotowej był prof. Mościcki.

Polskie Tow. Chemiczne reprezentowało nadal Polskę w Unji Międzynarodowej Chemji Czystej i Stosowanej. Delegaci Polsk. Tow. Chem. prof. Świętosławski i dyr. Szeunert wzięli udział w pracach Konferencji Unji Międzynarodowej w Lyonie oraz Zjazdu Chemji Przemysłowej w Marsylji.

Z ramienia Tow. prof. Zawidzki opracował dla wydawnictwa „Tables annuelles de Constantes et Données Numeriques" lieraturę polską z okresu wojny.

W okresie sprawozdawczym Towarzystwo otrzymało subsydjum od Wydziału Nauki Ministerstwa Wyznań Religijnych i Oświecenia Publicznego w kwocie 2.000.000 Mk. na wydawnictwo „Roczników Chemji", oraz 600.000 Mk. na wyjazd delegata na konferencję międzynarodową w Lyonie. Akademja

Umiejętności w Krakowie zapłaciła z oddanych do jej dyspozycji przez Ministerstwo funduszów połowę składki Polski w Unji Międzynarodowej Chemji Czystej i Stosowanej.

Towarzystwo otrzymało w okresie sprawozdawczym ofiary pieniężne od następujących osób i instytucji: *Tomaszowska Fabryka Sztucznego Jedwabiu* złożyła Mk. 400.000, Tow. *L. Spiess i Syn* 75.000 Mk., *R. Ostrowski* 100.000 Mk., Tow. *„Strem"* 50.000 Mk, Tow. *„Grodzisk"* 25.000 Mk, Tow. *„Stradom"* 100.000 Mk., p. Truszkowski 9750 Mk., p. Berlinerblau 10.000 Mk., prof. Miłobędzki 5.900 Mk. Spółka Akc. *„Przemysł Chemiczny w Polsce"* pokryła koszta wyjazdu jednego delegata na Konferencję Międzynarodową w Lyonie; *Związek Zawodowy Wielkiego Przemysłu Chemicznego* udzielił Polsk. Tow. Chem. pożyczki w kwocie 300.000 Mk. na przeciąg 6 miesięcy.

Sprawozdania z działalności oddziałów podajemy w innem miejscu. Prof. Szperl, skarbnik Towarzystwa, odczytał sprawozdanie kasowe za rok 1922 i preliminarz budżetowy na rok 1923. Dyr. Pietruszyński odczytał sprawozdanie Komisji Kontrolującej wraz z wnioskiem udzielenia absolutorjum ustępującemu Zarządowi. Wniosek ten przyjęto jednogłośnie.

Następnie uchwalono wniosek Zjazdu Delegatów Oddziałów i Zarządu Głównego w sprawie podniesienia składki: Składkę roczną oznaczono na równowartość 6 złotych polskich (= 6 frankom szwajcarskim). Na pierwszy kwartał określono tę równowartość na 24.000 Mk. Z sumy tej przypadać będzie $^2/_3$ na Roczniki Chemji, $^1/_3$ na wydatki ogólne. Oddziały lokalne otrzymywać będą na swe potrzeby $^1/_2$ sumy przeznaczonej na wydatki ogólne, t. j. $^1/_6$ składki całkowitej. Wzamian za to wszyscy członkowie będą otrzymywać Roczniki Chemji bez żadnej dodatkowej opłaty.

Wpisowe oznaczono na 10.000 Mk. ($2^1/_2$ złotego), składkę członków wspierających na 400.000 Mk. (równowartość 100 zł.).

Przekazano, jako dezyderaty, Zarządowi Głównemu następujące wnioski:

1) wniosek Zjazdu Delegatów Oddziałów w sprawie wyłonienia Komitetu finansowego, mającego na celu zdobywanie funduszów na wydawnictwa i prace organizacyjne Polsk. Tow. Chemicznego.

2) wniosek Oddziału Łódzkiego w sprawie nawiązania ścisłego kontaktu oddziałów i ogółu członków z delegatami T-wa do instytucyj państwowych (Państwowa Rada Chemiczna), w celu racjonalnego wyzyskania współpracy członków w kierunku rozwoju przemysłu chemicznego w Polsce.

3) wniosek Oddziału Poznańskiego w sprawie opracowania przez Zarząd Główny, w porozumieniu z Zarządami Oddziałów, projektu zmian paragrafów Statutu, dotyczących organizacji Oddziałów i Sekcyj Towarzystwa.

4) wniosek Oddziału Łódzkiego w sprawie wzmożenia działalności wydawniczej ze szczególnem uwzględnieniem podręcznikowej literatury technicznej.

Nadto przekazano Zarządowi, jako dezyderat, wniosek p. Lewenberga w sprawie obniżenia składki dla niezamożnych studentów i chemików pozostających chwilowo bez zajęcia.

Na miejsce ustępujących członków Zarządu wybrano na prezesa prof. Ignacego Mościckiego, na wiceprezesa prof. Wojciecha Świętosławskiego, na członków Zarządu prof. Antoniego Korczyńskiego, prof. Wiktora Lampego i prof. Ludwika Szperla ponownie, oraz dr. Alicję Dorabialską, dyr. Stanisława Lipkowskiego, prof. Józefa Morozewicza i prof. Edmunda Trepkę.

Do Komisji Kontrolującej wybrano dyr. Józefa Landaua, dyr. Józefa Pietruszyńskiego i prof. Stanisława J. Thugutta.

Sprawozdanie kasowe

Obrót kasowy za 1922 r.

	Dochód.				
	A. Pozostałość p/g bilansu 1921 roku				
	w gotowiźnie	5,851	38		
	na bież. r-ku w P. K. O.	817,729	97	823,581	35
	B. Wpływy w roku sprawozdawczym 1912				
1.	Subsydja Rządowe . . .	2,600,000			
2.	Wkładki od Członków Towarzystwa zwycz. . .	349,833	62		
3.	Składki od Członków Towarzystwa wspier. . .	10,000			
4.	Wpisowe od Członków Towarzystwa	6,640			
5.	Ofiary od różnych . . .	775,650			
6.	Składki od członków Fran. T-wa Ch.	137,000			
7.	Ze sprzedaży Roczników Chem.	393,500			
8.	Ze zwrotu za wysyłkę biuletynów	7,400			
9.	Procenty	4,753	23		
10.	Ze sprzedaży Pożyczki Odrodzenia	12,000			
11.	Z różnicy kursu walut obcych	279,941			
12.	Składka na pomnik Gerhardt'a.	2,600		4,579,367	85
				5,402,949	20

	Rozchód.				
	A. Wydatkowano w r. sprawozdawczym 1922				
1.	Na wydawnictwo Rocznik. Chemji	2,509,755			
2.	„ prenumeratę pism . .	635,925			
3	„ pensje pracownikom i woźnym	655,250			
4	„ koszt podróży prof. W. Świętosł. do Lyonu	221,246			
5	„ przepisanie sprawozdania Komisji Słownictwa	18,700			
6	„ materjały kancelaryjne i druki	107,910			
7.	„ porto i telegramy . .	61,510			
8	„ opłatę manipulacyjną i kom. w P. K. O. .	8,116	04		
9.	„ sprowadzenie i wysyłkę Roczników Ch. .	25,330			
10.	„ przywiezienie exemp.: „Chemik Polski" . .	1,500			
11.	„ składkę do Unji Międzynar. Chem. . . .	382,679			
12.	„ przekazane Franc. Tow. Chem.	163,220			
13.	„ kupno Pożyczki Złotej	24,000		4,814,781	04
	B. Pozostałość w dn. 31 Grud. 1922 roku				
	w gotowiźnie	100,093	63		
	na bież. r-ku w P. K. O.	467,954	53		
	w walucie obcej	20,120		588,168	16
				5,402,949	20

Sprawozdanie kasowe

Bilans z dnia 31 grudnia 1922 r.

Stan czynny.	Mk		Mk		Stan bierny.	Mk		Mk	
1. Kasa					1. Kapitał zapasowy			35,653	23
a) w gotowiznie	100,093	63			2. „ obrotowy			583,574	93
b) na bież. r-ku w P. K. O.	467,954	53			3. Składka na pomnik Gerhardt'a			2,970	
c) w walucie obcej 52 fr. fran. po cenie kupna 385 m.	20,120	—	588,168	16					
2. Efekty									
Pożyczka złota	24,000	—	24,000						
3. Dłużnicy									
Pols. człon. Franc. Tow. Chem.			10,030						
			622,198	16				622,198	16

III.

Sprawozdania
z posiedzeń naukowych Towarzystwa.

Posiedzenie XLI z dnia 19 października 1922 r. Obecnych osób 132. Wygłosili referaty:

84. Prof. S. Bądzyński i J. Opieńska: *„O chemiźmie wątroby.*

85. Prof. W. Świętosławski: *„Sprawozdanie z Konferencji Międzynarodowej w Lyonie.*

Sprawozdanie to ogłoszone jest w niniejszym zeszycie Roczników Chemji.

86. Dyr. A. Szeunert: *„Sprawozdanie z Kongresu Chemji Przemysłowej w Marsylji“.*

Posiedzenie XLII z dnia 17 listopada 1922 r. Zwołane w myśl życzeń Walnego Zgromadzenia w Sali Stowarzyszenia Techników, celem nawiązania bliższej łączności między członkami obu Stowarzyszeń. Wygłosili referaty:

87 i 88. Dyr. W. Płużański i Dyr. A. Szeunert: *„Z bieżących zagadnień przemysłu chemicznego“.*

Posiedzenie XLIII z dnia 7 grudnia 1922 r. Obecnych osób 44. Wygłosił referat:

89. Dr. W. Jacek: *„O krzywych rozpuszczalności jodu i siarki“.*

Dla dwóch krzywych rozpuszczalności jodu, mianowicie jodu w CS_2 i w $CHCl_3$ znaleziono następującą prawidłowość *),

$$\frac{ds}{s} = \vartheta\, dt$$

gdzie s oznacza rozpuszczalność, wyrażoną w gramach na 100 g. czystego rozczynnika, t — temperaturę, zaś ϑ — pewną funkcję temperatury z wielkiem przybliżeniem jednakowem dla obu roztworów. Zaznaczyć należy, że ϑ tylko dla ogólnego traktowania uważana jest za funkcję temperatury, gdyż w rzeczywistości dla obu zbadanych roztworów wartość ϑ pozostaje nie-

*) Studien über die Löslichkeit einiger festen Körper bei tiefen Temperaturen.
Bulletin de l'Academie des Sciences de Cracovie, A. 1915.

zmienioną w bardzo szerokich granicach temperatur (od 0° C do — 60°, ewen. do — 100°).

Niezmienność ϑ umożliwiła ustawienie prostego interpolacyjnego wzoru na rozpuszczalność, z równania

$$\frac{ds}{s} = \vartheta\, dt$$

lub $\quad d \log s = \vartheta\, dt$

mamy $\quad \log s = \vartheta \int dt$ (gdyż ϑ jest stałą)

albo $\quad s = s_0 e^{\vartheta t}$

Równanie ostatnie charakteryzuje w zupełności omawiane krzywe rozpuszczalności, stosowane jest ono dla nizkich temperatur, gdyż w nizkich temperaturach robiono pomiary.

Celem dalszych doświadczeń było zbadanie charakteru innych krzywych rozpuszczalności, mianowicie jodu w innych fiołkowo rozpuszczających rozczynnikach. Zbadano także dla porównania krzywe rozpuszczalności siarki. Okazało się z nowych pomiarów, że dla wszystkich krzywych jodu, jakoteż i dla krzywych siarki, wyżej pomienione równanie daje się zastosować. Zauważono jednak zależność ϑ od natury rozczynnika, tak naprzykład wartość ϑ dla jodu rozpuszczanego w pentanie lub isopentanie jest wyższa, niż w siarczku węgla.

Wartość ϑ dla siarki jest wogóle niższa od analogicznej wartości dla jodu, natomiast zauważono stały stosunek tejże wartości dla jodu i siarki w tym samym rozczynniku.

Za mały jest jeszcze materjał doświadczalny, aby można było mówić o fizycznem znaczeniu funkcyi ϑ, można tylko zaznaczyć, że omawiane roztwory jodu i siarki należą widocznie do bardzo prostych składów tego rodzaju, zaś równanie

$$s = s_0 e^{\vartheta t}$$

jest może najprostszem ujęciem zależności stanu nasycenia od temperatury.

IV.

Sprawozdanie

z działalności Oddziału Krakowskiego za rok 1922.

W skład Zarządu Oddziału Krakowskiego w 1922 r. wchodzili: prof. Bohdan Szyszkowski, jako przewodniczący, dr.

Michał Sełkowski, zastępca przewodniczącego, dr. Kazimierz Walter—sekretarz, oraz dr. Jan Kozak—członek Zarządu. Oddział liczył 46 członków.

W roku sprawozdawczym odbyto 3 posiedzenia naukowe, na których były wygłoszone następujące odczyty:

Posiedzenie X z dnia 13 marca 1922 r.

11. Dr. M. Korczewski: *„O asymilacji węgla w roślinach"*

Posiedzenie XI z dnia 27 marca 1922.

12. Prof. Leon Marchlewski: *„Z przeżyć w przemyśle angielskim"*.

Posiedzenie XII z dnia 3 kwietnia 1922 r.

13. Dr. Hilary Lachs: *„O adsorbcji"*.

V.

Sprawozdanie

z działalności Oddziału Lwowskiego za rok 1922.

Posiedzenie XXII z dnia 9 stycznia 1922 r. Przewodniczący Oddziału złożył sprawozdanie z całorocznej działalności, poczem przystąpiono do wyborów uzupełniających do Zarządu. Na miejsce ustępujących czterech członków Zarządu Oddziału Lwowskiego wybrano p. prof. Ignacego Mościckiego na przewodniczącego oraz p.p. dr. Wacława Leśniańskiego, prof. Stanisława Niemczyckiego i prof. Stanisława Tołłoczkę na członków Zarządu. W następstwie Zarząd ukonstytuował się w składzie następującym: przewodniczący prof. Ignacy Mościcki, zastępca przewodniczącego prof. Stanisław Tołłoczko, sekretarz dr. Wacław Leśniański, skarbnik prof. Stanisław Niemczycki oraz członkowie Zarządu prof. Kazimierz Kling dr. Jan Piepes-Poratyński i prof. Wiktor Syniewski. W roku sprawozdawczym Oddział liczył 63 członków.

Wygłosił odczyt:

23. Prof. Jakób Parnas: *„Mechanizm fermentacji i spalań ustrojowych"*.

Posiedzenie XXIII z dnia 13 lutego 1922 r. Wygłosił odczyt:

24. Dr. Emeryk Kroch: *„O związkach sprzężonych rtęciowo-rodanowych"*.

Wedle teorji budowy związków sprzężonych, podanej przez Abegga i Bodlaendera (Zeitschr. f. anorg. Chemie 20 [1899]) zdolność kompleksotwórcza pierwiastków elektronegatywnych maleje ze wzrostem ich powinowactwa elektrochemicznego, którego miarą jest napięcie rozkładu danego katjonu. Cechą związków sprzężonych jest, że jedna część jednorodna jest połączeniem drobinowem obojętnej (elektrycznie) części i jonu pojedyńczego. Im mniejszą jest tendencja jonizacyjna części obojętnej, tem trwalszym — ceteres paribus — kompleks.

Związki sprzężone rtęciowo-rodanowe, w których funkcję części obojętnej spełnia rodanek rtęciowy $Hg(CNS)_2$ należą do bardzo trwałych. Znane są dwa szeregi połączeń o anjonie $Hg(CNS)_3'$ i $Hg(CNS)_4''$. Celem badań prelengenta było m. i. wprowadzenie jako katjonu jonów $Hg^{\cdot\cdot}$, oraz $Hg_2^{\cdot\cdot}$ czyli otrzymanie połączeń autokompleksowych (ten sam pierwiastek w tym samym stopniu wartościowości zarówno w katjonie jak i w anjonie), oraz połączeń homokompleksowych — nazwę tę dla tych związków sprzężonych, w ktorych występuje w katjonie i anjonie ten sam pierwiastek, ale w różnym stopniu wartościowości. Próby syntezy związków autokompleksowych $Hg[Hg(CNS)_4]$ i $Hg[Hg(CNS)_3]_2$ metodą wymiany podwójnej doprowadziły do otrzymania zamiast nich rodanku rtęciowego $Hg(CNS)_2$ — powyższe związki są polimeryczne względem $Hg(CNS)_2$ — i to w warunkach, w których rodanek rtęciowy bezpośrednio powstać nie mógł. Nasuwa to przypuszczenie, że przejściowo tworzą się nietrwałe związki autokompleksowe, które przechodzą in statu nascendi w rodanek rtęciowy.

Z połączeń homokompleksowych otrzymano połączenie $Hg_2[Hg(CNS)_4]$ (czwórrodanortęcian rtęciawy); istnienie połączenia $Hg_2[Hg(CNS)_3]_2$ (trójrodanortęcian rtęciawy) jest prawdopodobne. Połączeń o anjonie $Hg_2(CNS)_4''$ i $Hg_2(CNS)_3$ (czwór- wzgl. trójrodanortęciny) nie udało się dotychczas otrzymać poprzednim badaczom ani prelengentowi. Istnienie tych połączeń sprzężonych, których część obojętną stanowi rodanek rtęciawy $Hg_2(CNS)_2$, jest też z punktu widzenia teorji Abegga i Bodlaendera bardzo mało prawdopodobne, ze względu na

znaczne stosunkowo (w przeciwieństwie do jonu Hg) powinowactwo elektrochemiczne jonu Hg_2.

Posiedzenie XXIV z dnia 13 marca 1922 r. Wygłosił odczyt:

25. Prof. Stefan Niementowski: *„Z chemji procesów kondensacyjnych w szeregu pyrazolonów“.*

Posiedzenie XXV z dnia 22 maja 1922 r. Wygłosili odczyty:

26. Inż. Jerzy Phanhauser: *„O destylacji gazoliny pod ciśnieniem“.*

Prelegent stwierdził użyteczność urządzenia kolumnowego do technicznej redestylacji gazoliny handlowej pod ciśnieniem systemem „Metanu“, w celu otrzymania najlotniejszych jej składników („skroplonego gazu“), bez użycia kompresorów przy zwykłem chłodzeniu wodnem.

Pozatem wykazał prelegent, które gatunki gazoliny nadają się do stosowania metody ciśnieniowej i podał wytłumaczenie teoretyczne różnic, jakie zachodzą pod tym względem między temi gatunkami.

27. Prof. Juljan Tokarski: *„O fosforytach polskich“.*

Odczyt drukowany w czasopiśmie *„Przemysł Chemiczny“* VII, 57 (1923).

Posiedzenie XXVI z dnia 9 października 1922 r. Wygłosili odczyty:

28. Prof. Edward Sucharda: *„Studja nad pochodnemi 1,8 - naftiridyny“.*

29. Dr. Wacław Leśniański: *„O budowie pewnych barwików nitrozowych“.*

Odczyt drukowany w czasopiśmie *„Przemysł Chemiczny“* VII, 397 (1923).

Posiedzenie XXVII z dnia 27 listopada 1922 r. Wygłosił odczyt:

30. Dr. Tadeusz Kuczyński: *„Rozdzielanie emulsji wodno-ropnych“.*

Odczyt streszczony w czasopiśmie *„Przemysł Chemiczny“* VII, 48 (1923).

VI.

Sprawozdanie
z działalności Oddziału Łódzkiego za rok 1922.

W roku sprawozdawczym Oddział Łódzki liczył 64 członków.

Posiedzenie XXI z dnia 2 stycznia 1922 r. Obecnych osób 21. Na Posiedzeniu tem dokonano wyborów do Zarządu, który dn. 9 stycznia ukonstytuował się w sposób następujący: przewodniczący dr. W. Kiełbasiński, zastępcy przewodniczącego pp. M. Królikowski i H. Bursze, sekretarz p. B. Gabler, oraz skarbnik p. W. Jezierski.

Posiedzenie XXII z dnia 23 stycznia 1922 r. Obecnych osób 15. P. M. Królikowski wygłosił: *„Sprawozdanie z Walnego Zebrania P. T. Ch."*, które odbyło się w Warszawie w d. 5 stycznia 1922 r.

Posiedzenie XXIII z dnia 20 lutego 1922 r. Obecnych osób 28. Wygłosił odczyt:

22. Dr. J. Hempel: *„Widoki i warunki rozwoju przemysłu chemicznego w Polsce"*.

Posiedzenie XXIV z dnia 13 marca 1922 r. Obecnych osób 25. Wygłosił odczyt:

23. Dyr. W. Płużański: *„Podstawy organizacji przemysłu chemicznego w Polsce"*.

Posiedzenie XXV z dnia 3 kwietnia 1922 r. Obecnych osób 21. Wygłosił odczyt:

25. Inż. S. Sommerfeld: *„O kottonizacji lnu"*.

Prelegent podaje sposoby kottonizacji lnu w aparacie Trautyna, przytem nadmienia, że kottonizowany len znacznie ustępuje w wytrzymałości bawełnie i że z samego kottonizowanego lnu nie można otrzymać trwałej tkaniny. O ile jednakże damy osnowę z lnu kottonizowanego, a wątek z bawełny lub odwrotnie, to taka tkanina będzie znacznie trwalszą.

Kottonizowany len można zabarwiać, jak czyste włókno bawełniane. Na zakończenie prelegent pokazał kilka próbek tkanin z lnu kottonizowanego:

1) o naturalnej barwie
2) zabarwionego, przeważnie barwnikami siarkowemi.

Posiedzenie XXVI z dnia 23 kwietnia, r. 1922. Obecnych osób 21. Wygłosił odczyt:

25. Dr. S. Kiełbasiński: *„O salwarsanie"*.

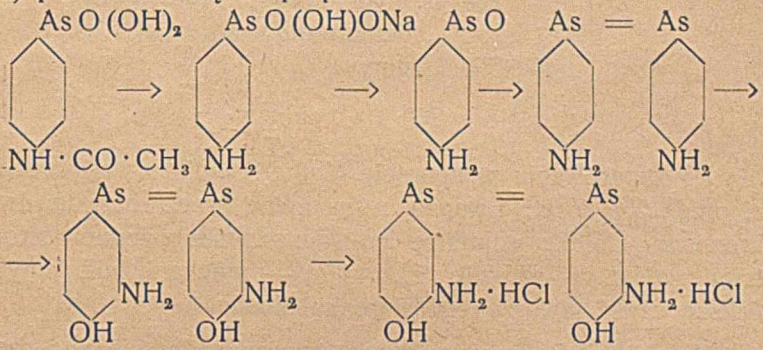
Salwarsan zaczęto stosować w chorobach przymiotu, durze powrotnym, chorobach podzwrotnikowych, malarji. Preparat ten zaczęto fabrykować we Francji, Anglji, Japonji i Ameryce.

W roku 1840 Bunsen otrzymał połączenia kakodylu

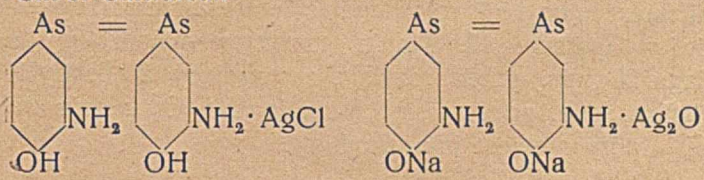
Większe zainteresowanie wywołał około 1900 r. związek szeregu aromatycznego. Uczeni biologowie, Vereinigte Chem. Fabriken nazwali ten związek atoksylem. — Otrzymuje on się przez gotowanie aniliny z kwasem arsenowym.

Ehrlich dowiódł, że atoksyl daje się dwuazować, ma więc taką budowę:

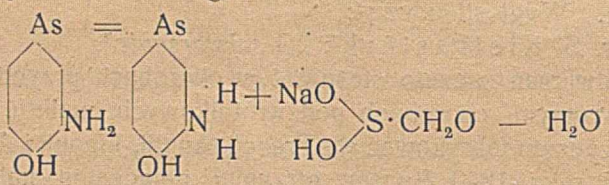
Następnie prelegent objaśnił, w jaki sposób przez dalsze różne reakcje (acetylowanie, dwuazowanie, gotowanie, nitrowanie) przechodzi się do preparatu 606.



Silber-Salwarsan



Preparat 914 z rongalitem



Posiedzenie XXVII z dnia 15 maja 1922 r. Obecnych osób 22. Wygłosił odczyt:

26. P. M. Klozenberg: *„Otrzymanie żółci chromowej zapomocą hydrosulfitu na tle pozaczerwonem, alizarynowem i indygowem".*

Zjawienie się hydrosulfitu w postaci jego połączeń z formaldehydem było nową erą dla kolorystyki. Pierwsze próby otrzymania żółci chromowej drogą wywabu hydrosulfitowego w obecności soli ołowiawych w farbie zostały dokonane przez kolorystów Dondrin i Corhumel'a. Główna trudność tego zadania polega na usunięciu siarczku ołowiu, który tworzy się z produktów rozkładowych hydrosulfitu i brudzi biel chromową. Wyżej wzmiankowani autorzy drukują na p-czerwieni farbę zawierającą:

250 gr.	hydrosulfitu
200 „	octanu ołowiu
550 „	gumy
1000 gr.	

Po zaparowaniu w aparacie Mather-Platt'a towar przechodzi przez 5% rozczyn wapna, a następnie przez roztwór dwuchromianu. Mleko wapienne prawdopodobnie z jednej strony utrwala ołów na włóknie, z drugiej — mechanicznie zmywa większą część utworzonego siarczku ołowiu.

W r. 1907 Podreszetnikow w tym celu drukuje na p-czerwieni mieszaninę bieli ołowianej z hydrosulfitem. Po zaparowaniu w aparacie M. Platt'a towar przechodzi w paśmie w ciągu 20 min. przez roztwór, zawierający 2% sody i ½% nadtlenku sodu, poczem się chromuje. Na_2O_2 utlenia PbS na $PbSO_4$, który nie jest już szkodliwy.

W r. 1913 autorowi wypadło zająć się kwestją możliwości zastosowania wywabu hydrosulfitowego do otrzymania żółci chromowej na indygu. Autor napawał tkaninę płynem SA, suszył, a następnie drukował farbą żółtą IN.

Płyn SA		Żółcień IN	
100—150 gr.	$(NH_4)_2SO_4$	380 gr.	żółci chromowej pasty
875—825 „	wody	20 „	antrachinonu pasty 30%
5 „	NH_4OH 25%	50 „	gliceryny
	filtrować	180 „	albuminy z krwi
20 „	oleju tureck.	10 „	amonjaku
1000 cc.		70 „	gumy senegalskiej
		150—250 „	rongalitu CL
		40 „	formaldehydoamonjaku

Po nadrukowaniu towar przechodzi przez Mather-Platt, poczem przepuszczany jest przez szkło wodne o temperaturze wyżej 80°C. Tym sposobem udaje się otrzymać żywą żółć na indygu. Aby otrzymać jednocześnie biel należy do zwykłej bieli na indygu dodać znaczną ilość (do 10%) węglanu potasu.

Przy dalszych próbach okazało się, że płyn SA posiada pożyteczne własności również i przy drukowaniu i innemi lakami utrwalonemi na tle indygowem i innych tłach z pomocą hydrosulfitu.

Posiedzenie XXVIII z dnia 12 czerwca r. 1922. Obecnych osób 18. Referował:

27. Dr. W. Kiełbasiński: *„O Zjeździe Chemików-kolorystów w Insbruku".*

Posiedzenie XXIX z dnia 19 czerwca r. 1922. Obecnych osób 17. Wygłosił odczyt:

28. P. S. Sommerfeld: *„O zastosowaniu kolorystyki w przemyśle lnianym".*

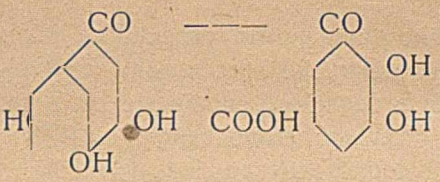
Prelegent opisał sposób farbowania tkanin lnianych. Z barwników największe zastosowanie mają: żółcień algolowa 39 9,R, żółcień helindonowa, żółcień indkutrenowa złocista, błękit algolowy CR, błękit indantrenowy. Opisy były ilustrowane całym szeregiem tkanin, zabarwionych barwnikami siarkowemi, kadziowemi.

Posiedzenie XXX z dnia 23 października r. 1922. Obecnych osób 18. Wygłosił odczyt:

29. dr. W. Kiełbasiński: *„O konstytucji taniny i o katanolu".*

Sisley przypomina, że Liebig pierwszy spostrzegł, że tanina przy gotowaniu z H_2SO_4 przechodzi w kwas gallusowy. Strecker skonstatował przy tej sposobności powstanie glukozy i uważał taninę za glikozyd kwasu gallusowego, który przy hydrolizie daje 5 drobiny kwasu gallusowego i jedną glukozy.

W r. 1871 Hugo Schiff ogrzewając kwas gallusowy z $POCl_3$ otrzymał kwas dwugallusowy, który uważał za taninę syntetyczną i nadał jej wzór:



Dopiero w roku 1890 odkrycie własności optycznych taniny przez Flawickiego podało w wątpliwość tę konstytucję taniny. Fischer ze swymi uczniami w r. 1912 rozpoczął badania nad hydrolizą taniny i, gotując taninę oczyszczoną w ciągu 70 godz. w 5% kwasie siarkowym, otrzymał

90 — 94% kwasu gallusowego
7 — 8% glikozy

Pentadwugaloiloglikoza

$$C_6H_7O_6[C_6H_2(OH)_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2(OH)_2 \cdot CO]_5.$$

cukier ten nie znajduje się w postaci zwykłego glikozydu kwasu galasowego lub dwugalasowego, gdyż wtedy hydroliza nie byłaby tak uciążliwą. Prócz tego podczas hydrolizy zauważono powstanie kwasu galasowego wcześniej niż glikozy.

Z tego powodu Flawicki i Fischer przypuszczają, że glikoza łączy się z kwasem galasowym lub dwugalasowym przez eteryfikację swych pięciu grup hydroksylowych. Hydroliza odczepia powoli różne drobiny kwasu galasowego przedtem niż w zupełności zwolni glikozę. Nadany więc taninie wzór penta-

dwugaloiloglikozy przez Flawickiego i Fischera odpowiada warunkom aktywności optycznej, ciężaru drobinowego, zachowania się względem włókien roślinnych, żelaza, skóry i t. p.

Fischerowi udało się zbudować syntetyczną pentagaloiloglikozę, która jest bardzo podobną do taniny. Obecnie jest więc wskazana droga, na której można będzie technicznie otrzymać produkt syntetyczny, zastępujący taninę naturalną. Fabryka Bayera zajęła się w r. 1914 techniczną syntezą taniny. W katanolu znaleziono taki substytut taniny. Zagranicą używają katanolu w dość dużych ilościach do farbowania zamiast taniny. Kolory otrzymuje się dobre, trwałość na światło dostateczna, a koszty farbowania z katanolem mniejsze, niż z taniną. Używają również katanolu do lepszego utrwalenia ochron kolorowych na czerni Prudhomme'a. Rzeczywiście uprzednie preparacje w katanolu 6 — 8 gr. w L. towaru, przeznaczonego na czerń anilinową, daje bezpiecznie trwalsze na pranie rezerwy kolorowe. Niestety są one mniej jaskrawe, zwłaszcza czerwień i różowa i biała rezerwa jest brudniejszą, a czerń traci swój niebieskawy pełny odcień.

Posiedzenie XXXI z dnia 27 listopada r. 1922. Obecnych osób 27. Referował:

30. Dyr. A. Szeunert: *„O konferencji w Lyonie i Marsylji".*

Posiedzenie XXXII z dnia 4 grudnia r. 1922. Obecnych osób 23. Wygłosił odczyt:

31. Inż. K. Świerczyński: *„Eter kosmiczny i grawitacja".*

Posiedzenie XXXIII z dnia 18 grudnia r. 1922. Obecnych osób 21. Wygłosił odczyt:

32. Dr. A. Reinking: *„O postępach w drukarstwie".*

Prelegent zapoznał słuchaczy z postępami w drukarstwie, stosowaniem barwników kadziowych w drukarstwie i z nowym sposobem drukowania tkanin na maszynach drukarskich dla tapet (Tapetendruckmaschine). Wreszcie ze stosowaniem t. zw. młynków kolloidalnych.

Sprawozdanie
z działalności Oddziału Poznańskiego za rok 1922.

Pod koniec roku sprawozdawczego Oddział Poznański liczył 63 członków.

Zwyczajne Walne Zebranie dnia 27 stycznia 1922 r. Wybrano nowy Zarząd Oddziału Poznańskiego P. T. Ch. w składzie następującym: prof. K. Hrynakowski-przewodniczący, Dr. A. Krzyżankiewicz zastępca przewodniczącego, Dr. W. Mroziński sekretarz, inż. J. Suchodolski skarbnik.

Posiedzenie XI z dnia 17 lutego 1922 r. Wygłosił odczyt.

10. Inż. J. Suchodolski: *„O działaniu aminów zawierających ujemne podstawniki na czterochloroparabenzochinon"*.

Opierając się na obszernych pracach, tyczących się działania aminów na chinony, chciano się przekonać jakim jest wpływ ujemnych podstawników w cząsteczce aminu na przebieg reakcji z chloranilem, czy utrudniają kondenzację i o ile. Jako ujemne podstawniki stosowano grupy: NO_2, Cl, oraz OH i COOH, używając do kondenzacji orto, — meta, — i parachloranilinę, 2, 4 - dwuchloranilinę, 3, 5 - dwuchloranilinę, 2, 4, 6-trójchloranilinę, kwas p-amido-2-nitrobenzoesowy, kwas m-amidobenzoesowy, 2-amido-4-nitrofenol, 2-amido-4-chlorofenol, 2, 4-dwunitroanilinę.

Doświadczenia wykonywano tak, że do wrzącego alkoholowego roztworu chloranilu dodawano takiego samego roztworu aminu i gotowano pod chłodnicą zwrotną, w otrzymanych zaś ciałach oznaczano chlor metodą Pringsheima, a nadmiar azotanu srebra miareczkowano. Rezultaty wykazały, że w miarę wzrastającej ilości grup Cl w aminach, takowe łączą się z chloranilem coraz trudniej aż do chwili kiedy 2, 4, 6-trójchloroanilina, zarówno jak i 2, 4-dwunitroanilina nie skondensują się z chloranilem. Przy działaniu na chloranil 2-amido-4-chlorofenolem otrzymuje się 3-amino-6-chlorofenosazon przyczem chloranil odgrywa rolę czynnika utleniającego, podobnie jak przy syntezie 3-amidofenoksazolonu działa tlenek rtęciowy na benzolowy roztwór o-amidofenolu.

Zaznaczenia godną rzeczą jest to, że przy wytworzeniu

rdzenia oksazynowego atom chloru, znajdujący się w pozycji „para" zostaje usunięty. Również utleniające działania objawia chloranil w stosunku do hydrazobenzolu, z którym nie kondensuje się, lecz wytwarza azobenzol.

Posiedzenie XII z dnia 11 marca 1922 r. Wygłosił odczyt:

11. Prof. K. Hrynakowski: *„Forma kryształu, jako funkcja swobodnej energji powierzchniowej. Wyniki pomiarów sztucznych kryształów i zastosowanie teorji minimalnej energji powierzchniowej.*

Referat streszczony w programie I Zjazdu Chemików Polskich w Warszawie w d. 3-6 kwietnia 1923 r.

Posiedzenie XIII z dnia 24 kwietnia 1922 r., zwołane z okazji Targu Poznańskiego. Referaty wygłosili:

12. Prof. Korczyński: *„Nauka a przemysł".*
13. Inż. Dziurzyński: *„Prace gazowni poznańskiej nad wydzielaniem benzolu z gazu świetlnego".*

Na podstawie szkicu referent objasnił sposób wypłukiwania benzolu i jego destylacji, ilość produktu otrzymaną w poszczególnych miesiącach, zależność produkcji od szeregu czynników, jak dobroci węgla i innych.

Posiedzenie XIV z dnia 28 kwietnia 1922 r. Zebrani uczcili pamięć tragicznie zmarłego Ś. P. Feliksa Bańkowskiego, poczem wygłosił odczyt:

14. Dr. A. Krause: *„Otrzymywanie sody żrącej, wolnej od siarczanów, w technice fabrycznej".*

Otrzymywanie sody żrącej (NaOH), wolnej od siarczanu sodowego, według metody wapniowej w technice fabrycznej.

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3 + 2\ NaOH$$

1) Usunięcie siarczanu sodowego ze słabego ługu żrącego za pomocą $BaCl_2$ możliwe jest tylko ze stratą sody, ponieważ Na_2SO_4 strąca się jako $BaSO_4$ dopiero po wydzieleniu węglanu barowego $BaCO_3$.
2) wobec tego, że nie można się godzić na stratę zawartej sody w ługu żrącym, trzeba dążyć do usunięcia Na_2SO_4 metodą fizyczną w sposób następujący:
3) Słaby ług żrący o mianie około 9% Na_2CO_3 zostaje za-

gęszczony na stężony ług żrący (syrop żrący, miano przeszło 60% Na_2CO_3), przyczem wydziela się osad, zawierający znaczną ilość Na_2SO_4 (15% i więcej) obok Na_2CO_3, NaCl, i NaOH). Z tego wynikałoby, że syrop żrący powinien być nasycony siarczanem Na_2SO_4. Jednakże ten sam syrop żrący przy wytrząsaniu czystym Na_2SO_4 pochłaniał znaczne ilości Na_2SO_4, tak że stopień jego nasycenia jest znacznie wyższy.

4) Powodem tego różnego zachowania się czystego Na_2SO_4 i Na_2SO_4 w formie osadu z ługu jest zawartość Na_2CO_3 w syropie żrącym. Przez wytrząsanie syropu żrącego z techn. sodą dowiedziono, że zależnie od zużytej do wytrząsania ilości sody, zawartość Na_2SO_4 obniża się znacznie. Nasuwało się więc pytanie, czy zawarty w znacznej ilości w ługu żrącym NaCl nie oddziaływa na rozpuszczalność Na_2CO_3. Odnośne badanie wykazało, że przez wytrząsanie syropu żrącego z NaCl nie obniża się zawartość Na_2SO_4.

5) Badanie rozpuszczalności Na_2SO_4 w formie osadu z ługu t. j. właśnie z domieszką Na_2CO_3, zależnie od temperatury syropu żrącego, wykazało, że optimum wydzielania Na_2SO_4 w formie osadu z ługu znajduje się niżej 50°C. Rozpuszczalność Na_2SO_4 w formie osadu z ługu maleje zależnie od miana syropu żrącego, jednakże powyżej miana 73-75 jest stała, tak że dalsze zagęszczanie syropu dla wydzielenia Na_2SO_4 w formie osadu z ługu jest bezcelowe.

6) Na podstawie powyższych badań wysnuć można następujace wnioski dla techniki fabrycznej:

Dla otrzymania sody żrącej, możliwie wolnej od siarczanu sodowego, trzeba zwrócić uwagę na to, aby

a) najpierw odnośny syrop żrący został zagęszczony do miana 73-75,

b) po zagęszczeniu do tej koncentracji ostudzony do temperatury poniżej 50° C.

Posiedzenie XV z dnia 9 czerwca 1922 r. Przewodniczący zawiadomił o śmierci ś. p. Stanisława Krzyżankiewi-

cza, viceprezesa Oddziału Poznańskiego P. T. Ch. Referaty wygłosili:

15. Prof. K. Hrynakowski: *„Tarcie wewnętrzne roztworów nasyconych i teorja solwatacji"*.

Referat streszczony w Programie I Zjazdu Chemików Polskich w Warszawie 3-6 kwietnia 1923 r.

16. Prof. Korczyński: *„Sprawozdanie, z będących w toku prac Zakładu Chemji Organicznej Uniwersytetu Poznańskiego"*.

Drukowane w Rocznikach Chemji rocznik II 1922 r.

Posiedzenie XVI zwołane wspólnie z Tow. Wiedzy Wojskowej D. O. K. VII przy licznym udziale władz wojskowych, instytucji społecznych i uniwersytetu, celem omówienia sprawy założenia w Poznaniu Oddziału Instytutu Badawczego. Referaty wygłosili:

17. Prof. K. Hrynakowski: *„Nauka a przemysł"*.
18. Dr. Z. Martynowicz: *„Stan obecny i organizacja Polskiego Chemicznego Instytutu Badawczego"*.

Posiedzenie XVII z dnia 16 listopada 1922 r. Dokonano uzupełniających wyborów do Zarządu Oddziału. Na miejsce Ś. p. Dr. St. Krzyżankiewicza-viceprzewodniczącego, wybrano dyr. W. Łuszczewskiego, na miejsce zaś ustępującego sekretarza Dr. Mrozińskiego wybrano p. Teofila Orłowskiego. Referat wygłosił:

19. Prof. K. Hrynakowski: *„Badania nad zależnością między powierzchnią a masą niektórych kryształów"*.

Referat streszczony w Programie I Zjazdu Chemików Polskich w Warszawie 3-6 kwietnia 1923 r.

Posiedzenie XVIII z dnia 14 grudnia 1922 r. Wygłosił: referat:

20. Prof. T. Miłobędzki: *„O fosforynach"*.

Prelegent przedstawił wyniki prac swoich oraz współpracowników.

Sprawozdanie
z Pierwszego Zjazdu Chemików Polskich
w Warszawie d. 3—6 kwietnia 1923 roku.

Posiedzenie w Ratuszu.

W dniu 3 kwietnia 1923 roku uczestnicy I Zjazdu Chemików Polskich zgromadzili się w salach Ratusza; tu w serdecznych wyrazach powitał ich Prezes Rady Miejskiej Senator Baliński. Przemówienie Senatora Balińskiego nacechowane było zrozumieniem tej roli kierowniczej, jaka należy się nauce w ogólnym rozwoju twórczości narodu.

W odpowiedzi na to powitanie viceprezes Polskiego Towarzystwa Chemicznego profesor Świętosławski nadmienił o pewnych wątpliwościach co do powodzenia Zjazdu, które mu się nasuwały w pierwszych chwilach jego organizatorskiej pracy. 3 kwietnia rozwiewa je rzeczywistość; liczebność zgromadzonych uczestników i obfitość zgłoszonych referatów już świadczą o tem, że inicjatywa Polskiego Towarzystwa Chemicznego była na czasie. Wyzwolila ona siły nagromadzone w skarbcu duchowym narodu; tu jednak, jak zresztą i w innych dziedzinach twórczości, po stuletnim z górą letargu państwa, spoczywały te siły, jakby nieufne zmartwychwstania i niepewne siebie.

Jeżeli szybki rozwój Polskiego Towarzystwa Chemicznego można uważać za dowód, jak zrzeszone siły pomnażają się wzajemnie i krzepią, to nowego wymownego dowodu żywotności miał dostarczyć niebawem zbiorowy naukowy wysiłek polski na Pierwszym Zjeździe Chemików Polskich.

Posiedzenie w auli Politechniki.

Nazajutrz 4 kwietnia w auli Politechniki dokonano łącznego otwarcia Pierwszego Zjazdu Chemików Polskich i Pierwszego Zjazdu Fizyków Polskich.

Wielka aula zaledwie mieści zgromadzoną publiczność. Obecni są Ministrowie: oświaty—Mikułowski-Pomorski,

przemysłu i handlu — Ossowski, zdrowia—Chodźko, rektor uniwersytetu Warszawskiego — Łukasiewicz, liczni przedstawiciele Sejmu, Senatu, Zrzeszeń naukowych i społecznych, kilku przedstawicieli dyplomacji.

Zagaja Zjazd Dyr. Kozłowski i odczytuje list profesora Boguskiego, nestora chemików polskich, w którym prof. Bogusk i, ubolewając że choroba staje na przeszkodzie do wzięcia osobistego udziału w Zjeździe, przesyła Zjazdowi życzenia jaknajbardziej owocnej pracy.

Zgromadzeni obierają: na przewodniczącego Zebrania w zastępstwie prof. Boguskiego — senatora Lipkowskiego, na assesorów — prof. Pieńkowskiego i prof. Zawidzkiego i na sekretarza prof. Patkowskiego.

Rektor Uniwersytetu Jagiellońskiego prof. Natanson zagaił zjazd Fizyków w imieniu Polskiego Towarzystwa Fizycznego i powitał zgromadzonych uczestników obu Zjazdów jako przedstawiciel Uniwersytetu Krakowskiego i Polskiej Akademji Umiejętności.

W imieniu Polskiego Towarzystwa Chemicznego wygłosił przemówienie Prezes tegoż Towarzystwa prof Mościcki.

Następnie witają zjazd: imieniem Rządu P. Minister Mikułowski-Pomorski, Towarzystwa Naukowego Warszawskiego—prof. Zawidzki, Uniwersytetu Warszawskiego — Rektor prof. Łukasiewicz, Politechniki Warszawskiej—prof. Radziszewski, Warszawskiego Towarzystwa Politechnicznego—prof. Czopowski, Wydziału Farmaceutycznego Uniwersytetu Warszawskiego—prof. Zaleski, Towarzystwa Nauczycieli Szkół Średnich i Wyższych — dyr. Kujawski, Towarzystwa Wiedzy Wojskowej — pan Rodowicz, Stowarzyszenia Radjotechników Polskich—prof. Pożaryski, „Przeglądu Technicznego"—prof. Mierzejewski, Stowarzyszenia Elektrotechników — pan Podowski, i Młodzieży Akademickiej — pan Zamoyski.

Prof. Zawadzki odczytał życzenia otrzymane, przez Zjazd listownie i telegraficznie:

od Societé Chimique de France, oraz
„ Societé de Chimie Industrielle,
„ prof. Minovici'ego z Bukaresztu,
„ poselstw Norweskiego i Czesko-Słowackiego w Warszawie,

od podsekretarza Stanu Ministerstwa Oświaty P. Łopuszańskiego,
„ grona profesorów Politechniki Lwowskiej,
„ Rektora Politechniki Warszawskiej, prof. Staniewicza,
„ Towarzystwa Imienia Kopernika we Lwowie,
„ prof. Niementowskiego ze Lwowa,
„ profesorów Centnerszwera i Fiszera z Rygi,
„ prof. Miłobędzkiego z Poznania,
„ Stowarzyszenia Techników Województwa Śląskiego,
„ dyr. Kwiatkowskiego z Chorzowa,
„ d-ra Walentego Dominika z Krzeszowic,
„ d-ra Kornelji Loria z Berlina,
„ Prezydjum Naczelnej Organizacji Przemysłu Spirytusowego w Polsce,
„ pp. Sztarka, Lubonia i Poznańskiego z Poznania,
„ Koła Chemików Uniwersytetu Poznańskiego,
„ Kółka Chemików Uniwersytetu Jagiellońskiego.

Po odczytaniu nadesłanych życzeń prof. Marchlewski wygłosił wykład:

1. *„Znaczenie chemji dla narodu“.*

Prelegent dał w swoim wykładzie barwny wyraz przekonaniu, że dla państwa nowoczesnego jest koniecznością wprost biologiczną rozwój wiedzy chemicznej i potężnego przemysłu chemicznego. Zapewniając państwu korzystanie z azotu, przemysł chemiczny dostarcza narodowi głównej podstawy jego odżywiania i daje mu do rąk decydujące dziś o zwycięstwie narzędzie obrony. Sprawa azotowa, a więc rozwój przemysłu chemicznego — to dla narodu sprawa życia i śmierci. Ku rozważeniu wytwórczości przemysłu chemicznego i rozkrzewieniu wiedzy chemicznej powinny zatem zmierzać zgodne wysiłki, dbającego o dobro kraju rządu i społeczeństwa.

Prof. Białobrzeski w wykładzie:

2. *„Fizyka a rzeczywistość“* dał krytyczny przegląd najbardziej palących zagadnień współczesnej wiedzy fizycznej, a zakończył wykład stwierdzeniem, że za rzeczywistość najbardziej niezaprzeczalną wypada uznać twórczą myśl ludzką.

Po wykładach Zjazd Chemików ukonstytuował się w następującym składzie:

Na prezesa obrano prof. Marchlewskiego, na wiceprezesa prof. Bądzyńskiego, prof. Tołłoczkę i dyr. Płużańskiego, na sekretarzy prof. Bekiera, prof. Glixellego, prof. Klinga, d-ra Dolińskiego i d-ra Wirczewskiego.

W celu podziału pracy uformowano dziesięć sekcyj: Chemji Nieorganicznej i Fizycznej, Chemji Organicznej, Chemji Biologicznej, Technologji Wielkiego Przemysłu Organicznego, Technologji Ropy i Paliwa, Cukrownictwa, Maszynoznawstwa Chemicznego, Technologji Nieorganicznej, Przemysłu Farmaceutycznego i Pedagogiczną.

Prócz posiedzeń sekcyjnych Zjazd odbył jeszcze **4 posiedzenia ogólne,** na których wygłoszono następujące referaty:

3. Prof. J. Zawidzki: *„Chronologiczny przegląd chemików polskich od początku 17-go stulecia"* (okazany na przezroczach).

4. Prof. J. Zawidzki: *„Nasze czasopiśmiennictwo chemiczne i potrzeba jego konsolidacji".*

5. Prof. W. Świętosławski: *„Udział Polski w pracach Unji Międzynarodowej Chemji Czystej i Stosowanej".*

6. Dyr. A. Szeunert. *„W sprawie ochrony wynalazców i odpowiednich propozycyj, wysuniętych przez Unję Międzynarodową Chemji Czystej i Stosowanej".*

7. Prof. W. Lampe: *„Sprawa ujednostajnienia słownictwa polskiego w dziedzinie chemji organicznej".*

8. Dyr. E. Trepka: *„O potrzebie zorganizowania się chemików, interesujących się zagadnieniami z zakresu przemysłu chemicznego".*

9. Prof. H. Korwin-Krukowski: *„O przygotowaniu sił fachowych w zakresie metalurgji".*

10. Prof. T. Woyno: *„Promienie Roentgena i budowa kryształów".*

11. Inż. Z. Wojnicz-Sianożęcki: *„Wrażenia z wystawy przemysłu chemicznego w New-Jorku".*

12. Prof. I. Mościcki: *„Najważniejsze warunki celowej rozbudowy przemysłu polskiego".*

13. Inż. T. Śliwiński: *„Bilans handlowy przemysłu chemicznego w Polsce".*

14. Dr. St. Hempel: *„Obecny stan techniczny i rozmieszczenie przemysłu chemicznego w Polsce".*

Praca w sekcjach trwała w ciągu 3 dni po 4 do 5-ciu godzin dziennie. Ogółem w 10-ciu sekcjach wygłoszono 91 referatów.

W sekcji I **Chemji Nieorganicznej i Fizyko-Chemji**, której przewodniczyli prof. S. Tołłoczko i prof. B. Szyszkowski, sekretarzował p. J. Chodkowski, wygłoszone były referaty następujące:

15. Prof. J. J. Boguski: *„Określanie lepkości cieczy pod wysokiemi ciśnieniami i przy wielkich prędkościach".*

16. Prof. T. Estreicher: *„O trądzie cynowym w grobach królewskich na Wawelu".*

17. Prof. B. Szyszkowski: *„O układzie perjodycznym pierwiastków".*

18. Prof. K. Jabłczyński i S. Kon: *„Pomiary ebuljoskopowe".*

19. Prof. B. Szyszkowski: *„O hipotezie Ghosh'a".*

20. Prof. J. Zawidzki: *„O rozszerzeniu dotychczasowych ram kinetyki chemicznej".*

21. Prof. J. Zawidzki: *„O mechanizmie drobinowym reakcji autokatalitycznych".*

22. Prof. K. Jabłczyński: *„O pierścieniach azotanu srebra".*

23. P. H. Błaszkowska: *„O prawie Doroszewskiego i jego zastosowaniu do oznaczania ciepła właściwego mieszanin roztworów wodnych".*

24. Dr. W. Jacek: *„O mierzeniu szybkości reakcyj w układach niejednorodnych przy zmiennej powierzchni ciał reagujących".*

25. P. Chrobak: *„Studja nad prężnością par zeolitów".*

26. Dr. H. Lachs: *„O dwóch typach adsorpcji".*

27. Dr. H. Lachs: *„Kształt cząstek węgla koloidalnego".*

28. Prof. S. Glixelli: *„Instytut Chemiczny Wydziału Rolniczo-leśnego Uniwersytetu Poznańskiego".*

29. P. Z. Błaszkowska: *„Badania nad ciepłem tworzenia się wiązań atomowych typu chinoidowego".*

30. P. Z. Błaszkowska: *„Badania termochemiczne nad dwuazowaniem aminofenoli".*

31. Prof. W. Świętosławski: *„O prawie podziału składników pomiędzy fazą gazową i ciekłą, lub dwiema fazami ciekłemi".*

32. P. Kamieński: *„Równowaga pomiędzy wodorem i sodem".*

Sekcji II **Chemji Organicznej** przewodniczyli: prof. K. Dziewoński, prof. K. Sławiński i prof. K. Kling, sekretarzami byli: dr. J. Robel i p. S. Leśkiewicz. Wygłosili referaty:

33. Prof. K. Dziewoński: *„Studja nad dekacyklenem".*

34. Prof. K. Dziewoński: *„Studja nad dwunaftylenotiofenem".*

35. Prof. K. Sławiński: *„O nienormalnych zjawiskach w grupie terpenów".*

36. Prof. K. Smoleński: *„Badania nad związkami pektynowemi".*

37. Prof. K. Dziewoński: *„Studja nad reakcjami podstawienia acenaftenu".*

38. Prof. K. Dziewoński: *„Studja nad polimeryzacją acenaftylenu".*

39. Prof. L. Szperl: *„O działaniu siarki na związki aromatyczne".*

40. Prof W. Lampe: *„W sprawie słownictwa chemji organicznej".*

41. Dr. J. Robel: *„O działaniu soli dwuazonowych na 2. 4-dwumetylopyrol".*

42. Prof. J. Bielecki: *„Z badań nad składem chemicznym rdestu ostrogorzkiego".*

43. Dr. A. Dorąbialska: *„Z badań nad oksymami".*

Sekcji III **Chemji Biologicznej** przewodniczyli: prof. K. Bassalik i prof. J. Sosnowski, sekretarzami byli: p. Malarski i p. Goebel. Wygłosili referaty:

44. Prof. S. Wierzchowski: *„O dodatkowych czynnikach pożywienia".*

45. Prof. T. Chrząszcz: *„Wpływ temperatury na działanie amylazy".*

46. Prof. St. Bądzyński: *„O roli kwasów oksyproteinowych w zakwaszaniu w ustroju ludzkim".*

47. Prof. J. Zaleski: *„Badania nad heminą".*

48. P. K. Lindenfeld: *„Esteryfikacja heminy".*

49. Dr. F. Goebel: *„Osteomalacja, jako zakwaszenie organizmu".*

50. P. A. Dmochowski: *„Badania nad produktami trawienia barwnika krwi za pomocą pepsyny".*

Sekcji IV **Technologji Ropy i Paliwa** przewodniczyli: prof. K. Kling, prof. A. Koss, prof: Cz. Grabowski i dyr. Tupalski, sekretarzował inż. J. Liwowski. Referaty wygłosili:

51. Prof. I. Mościcki: *„O nowej metodzie rafinowania ropy".*

52. Inż. T. Kuczyński: *„Nowy szemat przeróbki ropy".*

53. Prof. K. Smoleński: *„Ropa naftowa jako surowiec dla przemysłu chemicznego".*

54. Dyr. Cz. Świerczewski: *„W sprawie węgla gazowniczego".*

55. Inż. A. Dobrowolski: *„Kontrola dzisiejszych procesów technologicznych przeróbki ropy i ulepszenia niektórych stadjów fabrykacji".*

56. Prof. K. Kling: *„O metodzie szybkiego badania materjałów bitumicznych i tymczasowe doniesienie o badaniu podkarpackich łupków bitumicznych".*

57. Dr. J. Doliński: *„Terminologja gazów generatorowych".*

58. Prof. A. Koss: *„Sucha destylacja drzewa i widoki rozwoju tego przemysłu w Polsce".*

59. Inż. W. Junosza-Piotrowski: *„Pochłanianie gazów i ciał lotnych".*

60. Inż. M. Świderek: *„O węglu aktywowanym".*

61. Inż. H. Starczewska: *„Komunikat w sprawie cechowania bomb kalorymetrycznych".*

Sekcji VI **Technologji Wielkiego Przemysłu Organicznego** przewodniczyli: dyr. J. Landau i dyr. A. Szeunert, pióro trzymał p. W. Kączkowski. Referaty wygłosili:

62. Inż. W. Królikowski: *„Taryfa celna na syntetyczne produkty organiczne".*

63. Dyr. F. Wiślicki: *„Konieczność wyłonienia komisji w celu określenia chemicznych i fizycznych własności celulozy, ewentualnie włókien sztucznych"*.

64. Inż. E. Kinderman: *„O tetrahydronaftalinie i jej pochodnych"*.

65. Inż. B. Fensten: *„Prof. E. Noelting"*.

66. Inż. W. Płużański: *„Przemysł przetwórczo-smołowy w Polsce przed wojną i obecnie"*.

67. Prof. J. Turski: *„Przyczynki do chemji benzantronu"*.

68. Dr. St. Kiełbasiński: *„Alkohol etylowy jako surowiec do produkcji kauczuku syntetycznego"*.

69. Inż. J. Podraszko: *„Przemysł tłuszczowy w Polsce"*.

70. Dr. W. Humnicki: *„Skład chemiczny niektórych olejów roślinnych"*.

71. Inż. Keh: *„O garbarstwie"*.

Sekcji VI **Cukrownictwa** przewodniczył dyr. Grzybowski. Referaty wygłosili:

72. Inż. W. Iwanicki: *„Sole potasowe z wywaru melasowego"*.

73. Inż. T. Śliwiński: *„Melas jako surowiec dla przemysłu chemicznego"*.

74. Prof. K. Smoleński: *„Otrzymywanie kleju i alkoholu metylowego z wysłodków buraczanych"*.

75. Inż. St. Woźnicki: *„Przemysł cukrowniczy Polski i warunki jego dalszego rozwoju"*.

76. Prof. Cz. Grabowski: *„Zasady termotechniki suszarnictwa"*.

77. Inż. A. Siwicki: *„W sprawie technicznego wyzyskania amonjaku w cukrowni"*.

78. Inż. B. Nowakowski: *„Smary krajowe i ich zastosowanie w przemyśle"*.

Sekcji VII **Przemysłu Farmaceutycznego** przewodniczyli: dr. Z. Martynowicz i prof. B. Koskowski, pióro trzymał p. Olszewski. Wygłoszono referaty:

79. Prof. B. Koskowski: *„Przemysł farmaceutyczny w Polsce"*.

80. Dr. St. Otolski: *„Znaczenie produkcji farmaceutycznej w przemyśle chemicznym"*.

81. Prof. B. Koskowski: *„Stabilizacja świeżych roślin"*;

82. Dr. W. Humnicki: *„Ester salicylowy dwujodohydryny"*.

83. Mag. T. Maciejczyk: *„Zadania farmaceuty, jako chemika wobec nowego programu studjów"*.

84. Dr. St. Weil: *„Studja nad środkami miejscowoznieczulającemi"*.

85. Dr. J. Garczyńska: *„W sprawie metod badania niektórych środków lekarskich"*.

86. Dr. M. Grabowska: *„O niektórych naszych surowcach farmaceutycznych"*.

Sekcji VIII **Technologji Nieorganicznej** przewodniczył dyr. Pietruszyński, pióro trzymał p. Wachszteiński. Referaty wygłosili:

87. P. Fischler: *„Kilka uwag o fabrykacji kwasu siarkowego procesem komorowym"*.

88. P. T. Kirkor: *„Rys hydrologiczny Zagłębia Dąbrowskiego"*.

89. Prof. J. Zawadzki: *„Sprawozdanie z doświadczeń nad przemianą siarczanów ziem alkalicznych na związki technicznie użyteczne"*.

90. Dr. J. Szumski: *„Rafinowanie stopów złotych niższej i wyższej próby"*.

91. Dr. L. Kossakowski: *„O nowym piecu do otrzymywania cynku"*.

Sekcji IX **Maszynoznawstwa chemicznego** przewodniczył dyr. Szeunert, pióro trzymał p. Jaroszewski. Referaty wygłosili:

92. Dr. A. Hirszowski: *„O aparaturze chemicznej i materjałach konstrukcyjnych dla niej"*.

93. Prof. Cz. Grabowski: *„Destylacja z parą wodną przegrzaną i rektyfikacja w oświetleniu graficznem"*.

94. Dr. T. Kuczyński: *„Rozbudowa Państwowej fabryki olejów mineralnych w Drohobyczu"*.

Sekcji X **Pedagogicznej** przewodniczyli: pp. Vorbrodt,

Kunicki, i Piątkowski, sekretarzami byli: pp.: Iwicki, Rewieński i Mędlewska. Referaty wygłosili:

95. P. J. Harabaszewski: *„Stan obecny nauczania chemji w szkołach średnich na podstawie ankiety"*.

96. P. J. Harabaszewski: *„Heurystyka i metoda laboratoryjna w nauczaniu chemji"*.

97. P. R. Iwicki: *„Sposób nauczania chemji i prowadzenia laboratorjum w szkołach"*.

98. P. S. Łatkiewicz: *„Nauczanie chemji, a obrona krajowa"*.

99. Płk. Małyszko: *„Propaganda znaczenia chemji w szkolnictwie"*.

100. Dr. W. Humnicki: *„Urządzenie laboratorjum chemicznego w szkole średniej"*.

101. P J. Chodkowski: *„Pokazy wykładowe, ilustrujące szybkość przebiegu reakcyj chemicznych"*.

102. Dr. J. Stalony-Dobrzański: *„O najprostszym spintaryskopie"*.

103. Prof. M. Pożaryski: *„Pokaz kinoskopu inż. St. Śliwińskiego"*.

104. P. St. Pleśniewicz: *„Wykształcenie chemiczne młodzieży, kończącej szkoły średnie, w świetle wymagań, stawianych jej w szkołach wyższych"*.

105. P. Rewieński: *„Jak przeciwdziałać niebezpiecznym wypadkom w laboratorjum"*.

Streszczenia powyższych referatów, wygłoszonych na posiedzeniach ogólnych, bądź też w sekcjach, zostały wydrukowane w szczegółowym programie Zjazdu (str. 64+XXV), który nabywać można w sekretarjacie Polsk. Tow. Chem. (Warszawa, Polna 3) za opłatą 12 000 mk.

Wyniki prac Zjazdu.

Pierwszy Zjazd Chemików Polskich ukończył swe prace w piątek 6 kwietnia, uchwalając na ostatniem ogólnem zebraniu szereg wniosków, wyrażających postulaty polskiej nauki i przemysłu chemicznego.

I. Wnioski organizacyjne.

1. Wysłuchawszy sprawozdania z udziału chemików polskich w międzynarodowych konferencjach chemji czystej i stosowanej, I-szy Zjazd Chemików Polskich uważa za pożądane, aby w możliwie prędkim czasie zostały zatwierdzone przez władze państwowe statuty: „Polskiej Rady Narodowej Chemji Czystej i Stosowanej“ oraz „Polskiego Związku Narodowego Towarzystw Chemicznych“.

2. I-szy Zjazd Chemików Polskich zwraca się z apelem do towarzystw i związków, mających na celu popieranie rozwoju wiedzy chemicznej i jej zastosowań praktycznych, aby towarzystwa te i związki zechciały zgłosić swój akces do Polskiego Związku Narodowego Towarzystw Chemicznych oraz aby zechciały dopomagać materjalnie Rządowi i Polskiej Narodowej Radzie Chemicznej w Unji Międzynarodowej Chemji Czystej i Stosowanej i związkach jej pokrewnych.

3. I-szy Zjazd Chemików Polskich, uznając potrzebę zorganizowania techników i przemysłowców interesujących się rozwojem przemysłu chemicznego, wypowiada życzenie, aby w ramach Polskiego Towarzystwa Chemicznego powstała Sekcja przemysłowa. Sprawę tę Zjazd przekazuje Zarządowi Polskiego Towarzystwa Chemicznego do wykonania.

4. Zjazd Chemików Polskich zaleca, tworzącej się przy Polskiem Towarzystwie Chemicznem, Sekcji Chemji Przemysłowej, powołać do życia chemiczną Komisję Statystyczną, zadaniem której byłoby:

1) Opracowanie zasadniczej formy statystyki w zakresie naszego towaroobrotu chemicznego z zagranicą, oraz

2) Zbadanie zarejestrowanych importowanych artykułów chemicznych według rzeczywistych norm spożycia.

5. Uznając potrzebę stworzenia instytutu badawczego i kontrolującego dla handlu i przemysłu włókienniczego, Zjazd przekazuje Związkowi Wielkiego Przemysłu Chemicznego troskę o przeprowadzenie tej myśli.

6. Zjazd wzywa Zarząd Polskiego Towarzystwa Chemicznego do zajęcia się sprawą ochrony praw wynalazców w związku z propozycjami Unji Międzynarodowej Chemji czystej i stosowanej.

7. I-szy Zjazd Chemików Polskich uchwala: fundusze ze Zjazdu pozostałe przekazać Polskiemu Towarzystwu Chemicznemu na cele wydawnicze.

Wybrać Komisję w osobach p. p.: LANDAUA, PIETRUSZYŃSKIEGO i KNOFFA, która zrewiduje i zatwierdzi rachunki Zjazdu.

II. Wnioski wydawnicze.

1. Pierwszy Zjazd Chemików Polskich wypowiada opinję, że wszystkie prace badawcze z dziedziny chemji czystej powinny się skupiać w „Rocznikach Chemji", zaś wszystkie prace badawcze z dziedziny chemji technicznej, zwłaszcza charakteru ogólniejszego, powinny się skupiać w „Przemyśle Chemicznym".

2. Pierwszy Zjazd Chemików Polskich wyraża życzenie by „Roczniki Chemji" oraz „Przemysł chemiczny" podawały stale krótkie streszczenia ze wszystkich prac chemicznych ogłaszanych w polskich czasopismach naukowych.

3. Pierwszy Zjazd Chemików Polskich wypowiada opinję, że pożądanem jest powołanie do życia czasopisma perjodycznego („Przeglądu Chemicznego") tygodniowego lub dwutygodniowego, informującego o najważniejszych postępach chemji czystej i technicznej i zwraca się z apelem do przedstawicieli naszego przemysłu chemicznego o umożliwienie powstania tego rodzaju organu przez dostarczenie na ten cel Polskiemu Towarzystwu Chemicznemu odpowiednich środków finansowych.

III. Wnioski w sprawie słownictwa.

Zjazd uchwala:

1. Uznać słowniczek, wypracowany przez Komisję Polskiego Towarzystwa Chemicznego, za pierwszą podstawę próbną do ustalenia zupełnie poprawnego słownictwa polskiego w zakresie chemji organicznej.

2. Wybrać Komisję, któraby corocznie zajmowała się sprawą nowej poprawnej redakcji tego słowniczka. W skład Komisji tej powinni wchodzić w pierwszym rzędzie wykładający chemję organiczną w wyższych uczelniach polskich. Wykonanie powierzyć Zarządowi Polskiego Towarzystwa Chemicznego.

IV. Wnioski w sprawie nauczania chemji w uczelniach wyższych i średnich.

1. I-szy Zjazd Chemików Polskich, zastanowiwszy się nad obecną sytuacją zakładów i pracowni chemicznych, poczuwa się do obowiązku ostrzec Rząd i społeczeństwo polskie przed wielkiem niebezpieczeństwem całkowitego zaniku samodzielnych badań naukowych, oraz zupełnej niemożności kształcenia młodzieży w zawodzie chemicznym.

Brak gmachów i laboratorjów na uniwersytetach w Warszawie i Poznaniu, brak pracowni technologicznych w wyższych uczelniach, zupełne ubóstwo w innych ośrodkach naukowych grozi zupełną katastrofą. Rozwój normalny rolnictwa, przemysłu oraz techniki wojennej będzie zupełnie zatamowany, jeżeli Rząd polski i społeczeństwo nie położą kresu dotychczasowemu stanowi rzeczy.

Źle zrozumiana oszczędność w dziedzinie wyposażenia pracowni grozić może w najbliższej przyszłości ruiną całego Państwa.

I-szy Zjazd Chemików Polskich z całą mocą odwołuje się do Rządu i do wszystkich komu drogie jest bezpieczeństwo, przyszłość i dobrobyt naszego kraju, aby wspólnym wysiłkiem położyć kres obecnemu stanowi rzeczy.

Niezbędne nowe instytuty chemiczne powinny być stworzone w czasie najbliższym, istniejące zaś placówki rozszerzone, a nadto powinny natychmiast otrzymać nadzwyczajne wydatne dotacje, któreby uratowały je od zupełnego zastoju.

2. Zjazd uważa za pożądane:

a) utworzenie katedr metalurgji z odpowiedniemi zakładami przy wydziałach chemji w politechnikach: warszawskiej i lwowskiej i

b) ufundowanie stypendjów dla przygotowania odpowiednich sił profesorskich.

3. I-szy Zjazd Chemików Polskich stwierdza konieczność zaopatrzenia pracowni mineralogicznych w przyrządy do badania struktury kryształów, aby umożliwić uczonym polskim zapoczątkowanie tych badań, które na ziemiach polskich dotychczas nie mogły być prowadzone.

4. I-szy Zjazd Chemików wyraża opinję, że stan fatalny nauczania chemji w szkołach ogólno-kształcących jest wynikiem:

a) kardynalnych wad obecnego programu ministerjalnego mianowicie: nieodpowiedniego ustosunkowania chemji do innych dyscyplin szkolnych, przedewszystkiem do fizyki, zbyt małej wogóle liczby godzin, poświęconych na naukę tego przedmiotu, wreszcie dysproporcji między liczbą obecnie przeznaczonych godzin na naukę, a zakresem wymagań ministerjalnych;

b) braku należytego zaopatrzenia szkół w niezbędne do nauki chemji urządzenia laboratoryjne i inne pomoce;

c) powierzania nauki chemji siłom niedostatecznie przygotowanym, niefachowym.

W celu postawienia nauki chemji w szkole na poziomie odpowiadającym jej znaczeniu dydaktycznemu i ogólnemu, Zjazd uznaje za rzecz konieczną powołanie do współdziałania z władzami ministerjalnemi w opracowaniu programu i wskazań co do wykonania jego praktycznego, komisji rzeczoznawców. Taką najwłaściwszą instytucję rzeczoznawców, Zjazd widzieć pragnie w stałej sekcji pedagogicznej przy Polskiem Towarzystwie Chemicznym, o której ukonstytuowanie Zjazd zwraca się z prośbą do Towarzystwa.

Poszczególne wnioski i postulaty sekcji Zjazd przekazuje Polskiemu Towarzystwu Chemicznemu, względnie jego sekcji pedagogicznej.

V. Wnioski z zakresu polskiego przemysłu chemicznego.

1. *a*) Zjazd Chemików Polskich stwierdza olbrzymie znaczenie bogactw kopalnianych Górnego Śląska i jego zakładów przetwórczych dla przemysłu chemicznego całej Rzeczypospolitej.

b) Spotęgowanie i rozwój przemysłu chemicznego w Polsce jest ściśle związany z wykorzystaniem źródeł surowców Górnośląskich; nawzajem bogactwa innych dzielnic Polski będą potężną dźwignią dla rozwoju przemysłu Górnośląskiego.

c) Utrzymanie i udoskonalenie chemicznej produkcji górnośląskiej leży w interesie całego przemysłu i Polski, dlatego chemicy polscy winni produkcją tą interesować się, brać w niej udział i dążyć do nadania jej ogólnego kierunku, zgodnego z celami całego polskiego przemysłu chemicznego.

d) Zjazd stwierdza konieczność powstania i rozwoju na Śląsku szkolnictwa chemicznego zawodowego, aż do wyższego włącznie, dla większego zespolenia technicznego tej ziemi z całą Polską.

2. I-szy Zjazd Chemików Polskich wzywa Rząd do wydatnej i skutecznej ochrony celnej przemysłu chemicznego. Dopóki obowiązuje u nas tymczasowa taryfa celna, należy pobierać cło od chemikalji, a zwłaszcza od barwników w złocie, względnie stosować mnożnik odpowiadający wartości marki złotej. Przy układaniu zaś nowej taryfy celnej na chemikalja należy wzorować się na taryfach Państw Zachodnich Europy i Stanów Zjednoczonych, dostosowując je do naszych potrzeb

3. Zgromadzeni na I-szym Zjeździe Chemików Polskich w Warszawie, członkowie Sekcji Technologji Ropy Naftowej i Paliwa, zarówno pracujący teoretycznie jak i praktycznie w przemyśle naftowym, zważywszy:

1) że ropa naftowa po węglu kamiennym jest największem bogactwem naturalnem Polski;

2) że ropa naftowa i jej przetwory wysuwają się dziś na całej kuli ziemskiej na pierwszorzędne stanowisko pod względem polityczno-ekonomicznym;

3) że racjonalne wydobywanie, przerób i przetwarzanie ropy naftowej mogące wielokrotnie zwiększyć korzyści płynące z niej dla Państwa, nie da się dziś pomyśleć bez stałego postępu naukowo-technologicznego, wzywają prywatnych przemysłowców naftowych i Państwowe Zakłady Naftowe oraz Sejm, Senat i Rząd Państwa o conajrychlejsze założenie Badawczego Instytutu Naftowego i zapewnienie mu odpowiednich środków materjalnych.

Zważywszy dalej: *a*) że istnieją już w Polsce zaczątki Ogólnego Badawczego Instytutu Chemicznego, zainaugurowanego przez prof. Mościckiego, *b*) że Instytut ten wybitnie uwzględnia w pracach swoich badania związane z ropą naftową, *c*) że nie jest rzeczą pożądaną, ażeby szczupłe środki społeczeństwa i Państwa Polskiego rozpraszały się na kilka zbliżonych do siebie Instytutów,—zebrani uchwalają, ażeby środki przeznaczane na Instytuty Naftowe kierować tymczasowo na rzecz Ogólno Badawcz. Inst. Chem., a jednocześnie zwracają sie do tego Instytutu z prośbą, ażeby Inst. Bad. jaknajszerzej uwzglę-

dnił w przyszłej swej działalności sprawę naftową, stwarzając specjalny Dział Naftowy, a do czasu zorganizowania Instytutu i Działu Naftowego, przeznaczał część swoich środków na prace nad ropą naftową, prowadzone już teraz w innych ośrodkach.

4. Wobec tego, że precyzyjny przemysł przetwórczo smołowy prowadzi od stosunkowo mało wartościowych destylatów smoły węglowej do niewspółmiernie cenniejszych produktów przejściowych i ostatecznych, bez których najbardziej rozwinięte gałęzie krajowego przemysłu obejść się nie mogą — wobec tego, że należyty rozwój tego przemysłu w znacznej mierze warunkuje bezpieczeństwo militarne Państwa, podniesienie zdrowotności i dobrobytu, I-szy Zjazd Chemików Polskich wyraża przekonanie, że nietylko bezpośrednio zainteresowane władze, sfery przemysłowe, naukowe i finansowe, lecz całe społeczeństwo polskie, doceniając ogrom ciążącej na niem z tego tytułu odpowiedzialności, dążyć będzie do jaknajspieszniejszego zorganizowania tego przemysłu na zasadach daleko posuniętej niezależności. W tym celu:

a) odnośne Władze państwowe powinny wszelkie sprawy, dotyczące tego przemysłu, traktować ze szczególną uwagą, wyróżniającą życzliwością i wyjątkowym pośpiechem tak przy udzielaniu kredytów, jak ustanawianiu ceł i taryf przewozowych oraz rozwiązywaniu problemów tak zasadniczych dla istnienia i bezpieczeństwa Państwa, jak sprawa azotowa, magazynowanie w odpowiedniem miejscu paliwa i surowców;

b) sfery komunalne i przemysłowe przez poparcie gazownictwa, pirogenezę ropy naftowej i t. d. przysporzą surowców organicznych, co wobec potęgującego się stale braku benzoli na rynku światowym i niepomiernego wzrostu cen na węglowodory krajowe, — wydaje się koniecznością b. bliską;

c) konsumenci organicznych produktów przejściowych i barwników w 1-ym rzędzie włókiennicy, garbarze i papiernicy, popierając wszelkiemi sposobami krajowy przemysł przetwórczo-smołowy, najlepiej zabezpieczą się przed nadmiernem podnoszeniem ceny przez producentów zagranicznych i usuną ewentualność zatrzymania swych zakładów przemysłowych na wypadek zamknięcia dowozu produktów zagranicznych;

d) dla należytego uwzględnienia i wyzyskania miejscowych warunków produkcji i dalszego postępu przemysłu prze-

twórczo-smołowego, niezbędną jest ścisła współpraca badaczy naukowych, w pierwszym rzędzie Chemicznego Instytutu Badawczego, który niezwłocznie powinien zorganizować dział syntetyczno-organiczny, narazie w jednym z wyższych zakładów naukowych, by w następstwie przenieść go do własnych pawilonów w Warszawie. Przemysłowcy we własnym dobrze zrozumianym interesie w zakresie szerokim powinni uwzględnić materjalne potrzeby Instytutu, jak również inicjować prace konkursowe i badawcze;

e) bardzo na czasie byłoby ustalenie technicznych metod analitycznych przy badaniu produktów organicznych. Pożądanem wydaje się nam przyswojenie literaturze chem. podręcznika analizy technicznych produktów organiczno-syntetycznych. W tym celu proponowaliśmy utworzenie odpowiedniego Komitetu Redakcyjnego, złożonego z profesorów naszych politechnik i uniwersytetów. Komitet taki miałby na celu przestudjowanie (w odpowiednich pracowniach) metod zaleconych przez znane autorytety zagraniczne jak np. Lungego, przez zjazdy międzynarodowe i t. p., jako też opracowywanie metod oryginalnych. Stały kontakt takiego Komitetu z przedstawicielami przemysłu chemiczno-organicznego, oczywiście byłby jaknajbardziej wskazany.

5. Zważywszy 1-o na bardzo ważną rolę g a z o w n i c t w a w Państwie, z tytułu wytwarzania przezeń surowców, będących podstawą całego szeregu przemysłów chemicznych, tworzących silne podstawy gospodarcze państwa, aż do obrony kraju, 2-o na niemożność dopuszczenia skarbów przyrody do jakich zalicza się węgiel gazowniczy (obok ropy naftowej) do marnowania go przez zwyczajne spalanie bez uprzedniego wyzyskania z niego drogocennych substancji, będących podstawą owych przemysłów chemicznych, I-szy Zjazd Chemików Polskich postanawia:

Prosić Rząd o wniesienie w najkrótszym czasie do Sejmu ustawy, wprowadzającej ograniczenia w handlu węglem gazowniczym w tym sensie, że kopalnie węgla gazowniczego w Polsce będą obowiązane przedewszystkiem stawiać go do dyspozycji gazowniom i koksowniom, a dopiero pozostałe ilości będą mogły odstępować do innych celów.

6. Sucha destylacja drzewa jest gałęzią przemysłu chemicznego, mającą ważne znaczenie gospodarcze dla Państwa.

Specjalne warunki w jakich przemysł ten może rozwijać się, wymagają specjalnej organizacji. Organizację tą można stworzyć przez współpracę czynników miarodajnych i fachowych. Wynikiem współpracy będzie plan systematycznej eksploatacji lasów, dla celów suchej destylacji drzewa, plan ten nie kłóci się z ogólną gospodarką leśną.

Środkiem do osiągnięcia tego celu, są małe przenośne destylarnie, zdolne do wytwarzania tylko półproduktów. Sieć takich warsztatów racjonalnie rozrzuconych musi pokryć całe Państwo. Przetwory wyprodukowane w warsztatach przenośnych będą transportowane do przetwórni centralnych, które winny być budowane w dogodnych punktach komunikacyjnych. Zadaniem tych centrali, będzie przeróbka półproduktów na artykuły ostateczne. Można wnosić, że jest to jedyna organizacja, przy której przemysł ten może rozwinąć się i spełnić swoją rolę.

7. Wobec znaczenia, jakie posiada kauczuk w życiu gospodarczem, I-szy Zjazd Chemików Polskich wyraża zachętę do podjęcia badań w kierunku syntezy kauczuku, a to tembardziej, że Polska rozporządza surowcami, które obecnie są używane do tego celu, jako materjał wyjściowy.

8. a) I-szy Zjazd Chemików Polskich uznaje potrzebę dokładniejszego zaznajomienia się chemików z przemysłem farmaceutycznym, rozwój którego wpływa na rozkwit ogólnego przemysłu chemicznego;

b) Pierwszy Zjazd Chemików Polskich wypowiada się za rozwojem masowej t. j. fabrycznej produkcji leków i w tym celu uważa, że nadzór państwowy nad wyrobem i obrotem preparatów leczniczych, winien ograniczać się tylko do pieczy nad interesami spożywców;

c) Ze względu na potrzebę pobudzenia i unormowania produkcji chemiczno-farmaceutycznej, Zjazd uważa za niezbędne utworzenie centralnej organizacji w rodzaju Rady Przemysłowej, która miałaby za zadanie występowanie z inicjatywą tworzenia spółek, dostarczania metod fabrykacji, polecania specjalistów, zachęcania prowincjonalnych aptekarzy do wyrobu półfabrykatów z surowców, znajdujących się w danej okolicy i pośredniczenia w zbycie tych półfabrykatów.

9. Zważywszy, że w Polsce daje się odczuwać brak surowców dla fabrykacji nawozów sztucznych oraz zważywszy,

że melas, wywożony obecnie za granicę, może służyć jako surowiec dla fabrykacji soli potasowych, związków azotowych, a przez jednoczesne wytwarzanie z niego spirytusu etylowego może służyć do produkcji kwasu octowego, pochodnych tegoż kwasu, oraz różnorodnych związków chemicznych, do kraju obecnie importowanych, Zjazd wzywa:

a) sfery przemysłowo-rolnicze do podjęcia starań w celu zorganizowania w rejonach cukrowniczych kilku przetwórni melasowych, urządzonych na taką skalę, aby zdolne były wyzyskać wywar melasowy dla celów nawozowych;

b) wzywa Rząd do poczynienia udogodnień technicznych i taryfowych w celu ułatwienia przetwórniom melasowym dostawy surowca.

10. I-szy Zjazd Chemików uważa za konieczne:

a) zachęcanie ludności do zbierania odpadków, jako to kości, pestek owocowych i t. p. w celu przerabiania ich na odpowiednie tłuszcze;

b) przy pomocy organów samorządowych dążyć do otrzymania tłuszczów: a) z wód ściekowych, b) z padliny;

c) zachęcać rolników do powiększania obszarów, zasiewanych roślinami oleistemi, jak również do intensywnej hodowli bydła;

d) popierać przez Państwo fabryki wytwarzające i przerabiające tłuszcze ze szczególnym uwzględnieniem wyrobu gliceryny.

11. *a*) I-szy Zjazd Chemików Polskich prosi Rząd o utworzenie Stacji doświadczalnej dla przemysłu garbarskiego przy katedrze chemji fizycznej Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie. Wykonanie przekazuje delegatowi Polskiego Tow. Chemicznego wraz z Państwową Radą Chemiczną;

b) I-szy Zjazd Chemików Polskich uchwala przekazać Związkowi Zawodowemu Wielkiego Przemysłu Chemicznego:

1) Wydanie zupełnego zakazu wywozu z kraju wszelkiego rodzaju skór surowych. 2) Podwyższenie cła wwozowego dla skór wyprawnych. 3) Popieranie przemysłu krajowego przy wszelkich zamówieniach Rządowych. 4) Sprecyzowanie taryfy celnej przez dokładną specyfikację poszczególnych produktów chemicznych i uzależnienie wielkości stawek od wielkości zapotrzebowania. 5) Utworzenie dla tych spraw osobnej sekcji garbarskiej przy „Państwowej Radzie Chemicznej".

12. Zważywszy, że „aparatoznawstwo chemiczne“ powinno w wykształceniu technologicznem naszych przyszłych inżynierów - chemików odgrywać pierwszorzędną rolę, I-szy Zjazd Chemików Polskich postanowił:

a) gorąco polecić zarządowi polskich politechnik, aby tę nową gałęź wiedzy chemicznej otoczono specjalną opieką;

b) uznać za stosowne zwrócić się do Ministerstwa Wyznań Rel. i Oświecenia Publicznego z prośbą o wyasygnowanie pewnych sum, które umożliwiłyby przeprowadzenie specjalnego studjum nad chemiczną odpornością rozmaitych materjałów konstrukcyjnych;

c) zwrócić się do Zarządu Polskiego Towarzystwa Chemicznego z prośbą o wyłonienie specjalnej komisji, która zajęłaby się zredagowaniem odnośnych podręczników polskich i zaopatrzeniem wydziałów chemicznych naszych politechnik w potrzebne im do takiego studjum pomoce naukowe.

13. I-szy Zjazd Chemików Polskich zwraca się do ceramików z apelem, rozpoczęcia fabrykacji naczyń kamionkowych, używanych w przemyśle chemicznym, organicznym i nieorganicznym, a sprowadzanych dotąd z Niemiec. Materjał na tę fabrykację jest w kraju, a wzrost zapotrzebowania na takie naczynia zapewnia ciągłość fabrykacji.

14. Ochrona wód powierzchniowych od zanieczyszczeń leży w interesie nietylko zdrowotności publicznej, lecz i rozwoju przemysłu. Sprawę tę Zjazd powierzył delegacji P. T. Ch. do P. R. Ch.

Na zakończenie niniejszego sprawozdania należy dołączyć trochę danych statystycznych, dotyczących odbytego Zjazdu.

Z ogólnej liczby zapisanych uczestników Zjazdu 781 nie dopisało około 30 osób z poza Warszawy, powiększały zato grono Zjazdowe osoby, nie zapisane w poczet uczestników, zapraszane jednak w charakterze gości. Według miejscowości: Zjazd zgromadził 565 osób, czyli 72% ogólnej liczby uczestników ze stolicy i 219 osób, czyli 28% ogólnej cyfry gości z poza Warszawy.

Podług zawodów w Zjeździe wzięło udział:

		%
osób pracujących w szkolnictwie wyższem i średniem	220,	29,7
„ „ „ przemyśle	331,	42,7
studentów	233,	28,6

Na ogólną liczbę zgłoszonych referatów 114
spadło „ 33
w sekcjach wygłoszono „ 91
oprócz tych na plenum „ „ 14
Z ogólnej liczby referatów 105
przedstawiciele nauki wygłosili 60
„ techniki i przemysłu wygł. 32
„ pedagogji wygłosili . . . 13

Co do charakteru referatów, na 14 referatów wygłoszonych na posiedzeniach ogólnych przypada na:

historję chemji. 1
państwowe znaczenie wiedzy i przemysłu chemicznego . . . 1
chemję czystą (w zakresie teoretycznym) 2
słownictwo 1
technologję i przemysł chemiczny 3
sprawy organizacyjne 5
sprawy potrzeb szkolnictwa . . . 1

Z ogólnej liczby 91 referatów, wygłoszonych na posiedzeniach poszczególnych sekcyj, przypada na:

chemję teoretyczną 29
technologję i przemysł 51
pedagogję i nauczanie 11

Największą frekwencją cieszyły się sekcje Technologji Ropy i Paliwa, Wielkiego Przemysłu Organicznego, Farbiarstwa i Cukrownictwa. Na wszystkich zresztą sekcjach frekwencja była dobra, wahając się pomiędzy cyfrą 38 a 130 dla liczby uczestników poszczególnego posiedzenia. Można było pozatem zauważyć, że posiedzenia wieczorne były liczniejsze od rannych; daje się to wytłumaczyć tem, że spora część grona

uczestników warszawskich musiała się odrywać od prac Zjazdu dla rannych zajęć zawodowych.

W wycieczkach zorganizowanych przez Zjazd wzięło udział ogółem 393 osoby. Z nich 393 zwiedziło okoliczne Zakłady przemysłowe, 13 osób odbyło wycieczki krajoznawcze.

Z udogodnień mieszkaniowych skorzystało 29 osób, czyli około 15% ogólnej liczby gości zamiejscowych.

SPRAWOZDANIE KASOWE Z I-GO ZJAZDU CHEMIKÓW POLSKICH

zatwierdzone przez Komisję Rewizyjną w osobach PP.: Knoffa, Landaua i Pietruszyńskiego.

DOCHÓD:	Marki		ROZCHÓD:	Marki	
Zapomoga Minist. Wyzn. Rel. i Ośw. Publ.	4.400.000		1 Druki	6.625.100	
Ofiary	23.762.000		2. Urządzenia techniczne i materjały piśmienne	1.821.505	
Składki członk. (12 tys. i 3 tys.) wraz ze składką na wieczerzę	12.787.200	40.949.200	3. Koszt poczty (porto) . . .	278.185	
			4. Reprodukcje fotograficzne do referatu	272.000	
Pozostałość w myśl uchwały 1-go Zjazdu Chemików Polskich przekazaną została na cele wydawnicze Polskiego Towarzystwa Chemicznego.	20.669.520		5. Koszt wyjazdu w sprawach Zjazdu	150.000	
			6. Opłata pracowników i woźnych	3.856.215	
			7. Koszt przyjęcia wieczorn. w Ratuszu	1.395.175	
			8. Koszt wieczerzy u Techników	4 572.500	
			9. Zwroty członkom i sp. akc. „Swelan“	425.000	
			10. Koszt prasy	844 000	
			11. Autobus	40,000	20 279.680

Sprawozdanie z III Konferencji Międzynarodowej Chemji Czystej i Stosowanej.

Dnia 27.VI b. r. otwarta została w Ljonie III Konferencja Międzynarodowa Chemji Czystej i Stosowanej. Zjechali do Ljonu przedstawiciele 24 państw. Szczególnie licznie były reprezentowane: Anglja, Belgja, Francja, Holandja i Stany Zjednoczone. Te ostatnie wysłały na Konferencję najwybitniejszych swych przedstawicieli, a więc sekretarza Amer. Tow. Chem. Parsons'a, znanego w całym świecie naukowym ze swych prac nad ładunkiem elektronu oraz stałej Avogadry — Millikana, wreszcie Noyes'a, Langmuir'a, Washburn'a, Frazer'a, Movre'a i innych. Aby objektywnie móc ocenić pracę podobnych Konferencji jak Ljońska, należy przyjrzeć się zakresowi zagadnień, które takie ciało zbiorowe jest w możności wogóle rozwiązywać. Gdybyśmy wyniki Konferencji oceniać mieli według liczby definitywnie i ostatecznie rozstrzygniętych kwestyj, moglibyśmy przyjść do mylnego wniosku, że Konferencja zdziałała bardzo niewiele. Stańmy jednak na stanowisku, że Konferencja uchwalać powinna takie tylko przedłożenia, które odbyły swą ewolucję, zostały uprzednio wszechstronnie przedyskutowane w prasie, wreszcie do których rozwiązania nie napotyka się żadnych rzeczowych zarzutów, lub wątpliwości. Inne zagadnienia, bądź to natury bardziej złożonej, bądź trudne do rozwiązania z powodu ogromu materjału przez nie objętego, poddawane zostają dyskusji po to, aby później drogą wysiłku poszczególnych jednostek lub organizacji, podlegały dalszemu opracowaniu szczegółowemu. Znów zatem, pozostaje akcja w czasopismach specjalnych i dalsza dyskusja rzeczowa do czasu aż owoc dojrzeje i spadnie.

Gdybyśmy np. zapytali konkretnie, czy Konferencja Ljońska załatwiła definitywnie sprawę terminologji w zakresie

chemji, musielibyśmy odpowiedzieć, że nietylko nie załatwiła, lecz nie powinna była załatwić, gdyż wszelkie odręczne rozstrzyganie podobnych spraw, byłoby dyletantyzmem nie do darowania. Natomiast Konferencja zupełnie słusznie zajęła się sprawą opracowania sposobu załatwiania tego złożonego zagadnienia. Mówiąc krótko, konferencje międzynarodowe mają za zadanie i obowiązek dokonanie ogólnej oceny, czy dane zagadnienie dojrzało dostatecznie, aby mogło być skonkretyzowane za pomocą odpowiedniego wniosku, czy też należy się zastanowić nad sposobem dalszego opracowania, aby w przyszłości stało się możliwe ostateczne jego załatwienie.

Udział uczonych i specjalistów całego szeregu krajów gwarantuje, że żaden z wniosków, opracowanych niedostatecznie, nie zostanie rozwiązany przed czasem.

Udział ten posiada jednak nietylko negatywne lub pasywne znaczenie. Omawiając to, lub inne zagadnienie na terenie Konferencji, budzą się do życia nowe zagadnienia, powstają nowe myśli, których owocne rozwiązanie zależy, oczywiście, wyłącznie od pracy indywidualnej nie na terenie międzynarodowym, lecz w zaciszu gabinetu lub pracowni tego lub innego uczonego. W tem znaczeniu Konferencja jest jakby ośrodkiem powstawania szerokich idei, lecz nie jest miejscem, gdzie przychodzi samo rozwiązanie. Na Konferencji poznajemy myśli i dążenia innych i przez to sami pobudzeni jesteśmy do odpowiedniej pracy po powrocie do kraju.

Rozpatrzmy jakiś konkretny przykład. Wyobraźmy sobie, że ktoś pragnie opracować nowy system terminologji w zakresie tej lub innej gałęzi chemji. Praca ta nie może być owocna, jeżeli wysiłek indywidualny nie zostanie odpowiednio dostosowany i skoordynowany z prądami, panującemi wśród uczonych różnych stron świata. Udział w Konferencji doprowadzić musi do przystosowania się wzajemnego do poglądów, wymogów i dezyderatów, zgłoszonych przez przedstawicieli różnych państw, narodów i ras. Uwidoczniają się tu, np. wyraźnie przeciwieństwa w strukturze języka różnych narodów i jasna się staje jałowość wysiłku indywidualnego, niezdolnego ogarnąć całości skomplikowanych zagadnień, gdy chodzi o zadośćuczynienie tak różnorodnym wymaganiom i potrzebom.

W tem właśnie oświetleniu możnaby było przedstawić wyniki prac Konferencji, dzieląc je na 4 kategorje:

1) Wyniki prac, w postaci pozytywnych, ostatecznych uchwał Konferencji w sprawie wniosków niebudzących już żadnych wątpliwości.

2) Wyniki prac, mających na celu organizację pewnej pracy zbiorowej, mającej trwać nieustannie.

3) Wnioski, dotyczące sposobu rozwiązania problemów trudnych, których rozwiązanie może być dokonane dopiero po przejściu długiej drogi dyskusyj w czasopismach, na posiedzeniach narodowych i międzynarodowych.

4) Wysunięcie dezyderatów, mających pobudzić do akcji organizacje narodowe.

Aczkolwiek wyniki prac Konferencji należy oceniać z punktu widzenia tego podziału, to jednak materjał przedstawię w innej kolejności. Mianowicie, wygodnie jest podzielić pracę obrad Konferencji według schematu następującego:

1) Prace, zmierzające do ustalenia terminologji w zakresie chemji nieorganicznej, organicznej i biologicznej.

2) Prace, obejmujące sprawę wydawania Tablic stałych, wydawnictw chemicznych oraz rejestracji bibljograficznej.

3) Prace, zmierzające do ustalenia wspólnych metod badania i wspólnych wzorców stałych.

4) Prace, usiłujące wprowadzić reglamentację produkcji materjałów kopalnych, lub wytwarzanych w przemyśle chemicznym, nazw tych materjałów i ich jakości.

5) Prace, w zakresie prawodawstwa.

Przechodząc obecnie do kolejnego streszczenia prac, dokonanych podczas Konferencji w Lyonie i mając w pamięci to, cośmy wyżej zaznaczyli, z łatwością pojmiemy dlaczego zagadnienie ustalenia terminologji nie mogło być załatwione definitywnie, ani obecnie ani też na najbliższych konferencjach.

Chodziło o stwierdzenie obecnego stanu, rozejrzenie się w materjale nagromadzonym, a co najważniejsze o pobudzenie organizacyj narodowych i poszczególnych jednostek do dalszej pracy. A więc, w niektórych kwestjach wypowiedziano odpowiednie dezyderaty, w innych życzenia, aby odpowiedni materjał został nadsyłany przez miejscowe organizacje. Tak więc,

w sprawie nazw związków nieorganicznych odpowiednia podkomisja nomenklaturowa wypowiada pogląd, że w tablicach należałoby umieszczać nazwy metalu lub grupy dodatniej na początku, a dopiero na drugiem miejscu pisać lub nazywać grupę ujemną (charakter języka polskiego uniemożliwia zastosowanie praktyczne tej zasady). Podkomisja zwraca również uwagę na referat komisji francuskiej, zalecającej pisanie wzorów w tym porządku, w jakim się mówi, wreszcie prosi aby w terminie rocznym ustalone zostały nazwy kwasów tlenowych z uwzględnieniem, o ile to możliwe, propozycyj francuskich, dotyczących zaprowadzenia dla kwasów nazw jedno—dwu—i wielokwasowe, oraz zasad jedno—dwu—i wielozasadowe. Komitety narodowe są proszone, aby zechciały nadesłać swoje propozycje możliwie przed 1/I — 1923 r.

Inna podkomisja nomenklaturowa, zajmująca się sprawami nomenklatury chemji organicznej, ma nadzieję inaczej rozwiązać trudny ten problemat; mianowicie, na propozycję Sir William'a Pope'a, przyjęto wniosek, aby ześrodkować faktyczną pracę w redakcjach wielkich czasopism chemicznych. Do redaktorów tych czasopism mają być nadsyłane odpowiednie propozycje i wnioski. Dlatego też redaktorzy trzech czasopism chemicznych Greanway, Marquis i Petterson są upoważnieni do przedłożenia wyczerpującego referatu w sprawie ustalenia zasad, któreby mogły być przyjęte przez wszystkie większe wydawnictwa naukowe i techniczne oraz autorów podręczników. Referat 3 wspomnianych redaktorów ma być przedłożony odpowiedniej komisji, złożonej z 6-ciu osób. (Angeli, Blaise, Noris, Smith, Votocek).

Przechodząc do następnej grupy zagadnień, rozpatrzonych na Konferencji, podkreślić należy nietylko jej doniosłość, lecz wyjątkową żywotność. Mianowicie, chodziło przedewszystkiem o zapewnienie egzystencji Wydawnictwu Tablic Stałych (chemicznych i fizycznych), które zostało przerwane przez wypadki wojenne w r. 1914, a obecnie po wojnie wznowione.

Przed zwołaniem Konferencji w Ljonie, odbyło się w Paryżu w tej sprawie posiedzenie komitetu redakcyjnego, które wniosło na Konferencji propozycję ufundowania międzynarodo-

wej składki rocznej na to wydawnictwo. Mianowicie, składka ta ma wynosić po 500 fr. fr. od każdego miljona mieszkańców danego kraju. Projekt ten został przyjęty, podkreślono przytem konieczność utrzymania przy życiu tego niezbędnego wydawnictwa. Polska delegacja zgłosić musiała zastrzeżenie, że sumy przypadające na Polskę, byłyby w obecnym stanie waluty za wysokie i, że delegowani nie są upoważnieni do brania na siebie podobnych zobowiązań.

Niezależnie od tego uchwalono, że dla państw o zdeprecjonowanej walucie wkładki roczne będą znacznie niższe.

Mimo to jednak należy już obecnie podnieść starania, aby Akademja Umiejętności w Krakowie wstawiła odpowiednie sumy do swego budżetu jak również, aby wkładki i udziały w Unjach Międzynarodowych były finansowane z kredytów wyjednywanych stale przez Akademję.

Niezależnie od prac Komisji Wydawniczej Tablic Stałych obradowała K o m i s j a r e d a k t o r ó w czasopism chemicznych i technicznych.

Przyjęła ona ostatecznie, aby skróty nazw czasopism przyjęte przez Chemical Abstracts używane były przez wszystkie inne czasopisma („Roczniki Chemji" tom II str. 5), pozatem Komisja ta wypowiada życzenie:

1) aby w różnych państwach powstały, na podobieństwo już istniejących, Centralne Komitety Bibljograficzne, pojęte w szerokiem tego słowa znaczeniu, a więc rejestrujące prace, patenty, katalogi. W celu uproszczenia i skoordynowania pracy oraz wzajemnej wymiany wydawnictw (dokumentów) powinno nastąpić porozumienie pomiędzy różnemi biurami;

2) aby została ogłoszona lista istniejących biur rejestracji;

3) aby zastosowany został system dziesiętny Międzynarodowego Instytutu Bibljograficznego dla klasyfikacji materjału w dziedzinie chemji czystej i stosowanej, oraz, aby wydawnictwa dołączały na początku każdej części indeks dziesiętny;

4) aby był zestawiony spis ogólny (centralny) publikacyj chemicznych i skrótów, ułożony według nazwisk autorów, ewen-

tualnie po porozumieniu się z komitetem redakcyjnym „International catalogue of scientific literature";

5) aby wszystkie publikacje z dziedziny chemji zaopatrzone były w adres autora, względnie pracowni, w której została wykonana dana praca;

6) aby czasopisma umieszczały skróty komunikatów w formie nadającej się do druku w wydawnictwach referatowych, w jednym z języków używanych w „Tables annuelles de constantes".

Pozatem utworzona została Komisja Tymczasowa w celu dalszego zbadania wszystkich zagadnień, związanych z rejestracją (dokumentacją) w szczególności zaś w celu poddania rewizji tablic klasyfikacji dziesiętnej w zakresie chemji czystej i stosowanej w porozumieniu z Międzynarodowym Instytutem Bibljograficznym.

Przechodzę z kolei do prac Konferencji nad zagadnieniami, związanemi z metodyką pomiarów, badań analitycznych, ustalenia wzorców i t. p. Łatwo pojąć, że w tym właśnie zakresie Konferencja pracować mogła i pracowała najowocniej. Przedewszystkiem więc już poprzednio w Rzymie i Brukselli ufundowano Instytut wzorców fizyko-chemicznych, powierzając jego zrealizowanie Instytutowi chemicznemu Uniwersytetu Bruksellskiego. Na czele tego instytutu stoi młody jeszcze uczony Timmermans, który jest zarazem sekretarzem Biura Międzynarodowego wzorców fizyko-chemicznych. W roku bieżącym amerykańskie Bureau of Standards zadeklarowało swój udział w preparowaniu substancyj wzorców gwarantowanej czystości. Instytut sprzedaje je obecnie i wysyła na każde zapotrzebowanie.

W związku ze sprawą wzorców fizyko-chemicznych podniesiemy tu pracę innej Komisji, powołanej w r. 1920 w Rzymie do sprawy ustalenia wzorca termochemicznego. Jak wiadomo wniosek ten został zgłoszony przez Polskie Tow. Chem. i sformułowany przezemnie. W r. 1921 Komisja rozpoczęła właściwie dyskusję nad projektem, zredagowanym przezemnie na propozycję prof. Matignona, prezesa tej Komisji, lecz jej nie ukończyła z powodu szeregu zastrzeżeń, zgłoszonych przez niektórych członków Komisji. Dopiero w Ljonie, po zapoznaniu się

z nowemi pracami wykonanemi przez p. Starczewską i przezemnie w Warszawie i przez Verkade'go w Rotterdamie, sprawę rozwiązano jednogłośnie i defitywnie, uchwalając wniosek następujący:

1) kwas benzoesowy jest wybrany jako wzorzec termiczny do oznaczania pojemności cieplnej przyrządów kalorymetrycznych, używanych do oznaczania ciepła spalania związków organicznych i paliwa;

2) kwas benzoesowy, używany do cechowania, dostarczany jest przez Biuro Instytutu Międzynarodowego wzorców fizyko-chemicznych (Belgja, Bruksella, Uniwersytet, Rue des Sols). Obecnie kwas ten jest sporządzany przez Bureau of Standards w Washingtonie;

3) za ciepło spalania 1 gr. kwasu benzoesowego, odważonego w powietrzu, przyjmuje się prowizorycznie wartość 6324 cal. 15°, czyli 6319 cal. 15° dla 1 gr. zważonego w próżni;

4) Zaleca się, aby autorowie, ogłaszający prace w zakresie ciepła spalania związków organicznych oraz paliwa, oznaczali zawsze przyjętą przez nich wartość ciepła spalania kwasu benzoesowego, użytego do cechowania ich przyrządu kalorymetrycznego.

Komisja wyraża życzenie, aby wartość równoważnika mechanicznego ciepła została oznaczona z taką dokładnością, aby ciepła spalania związków organicznych oraz paliwa, podane w kalorjach, mogły być wyrażone w bezwzględnych jednostkach miary.

Kwestją, związaną bezpośrednio z metodyką pomiarów, była sprawa ustalenia sposobu wystawiania znaku różnicy potencjałów elektrody. Na wniosek amerykańskiego Bureau of Standards uchwalono, że gdy jest mowa o potencjale metalu w zetknięciu z roztworem, należy uważać za zero potencjał roztworu i wystawiać znak ładunku metalu. Podkreślono przytem konieczność opisu sposobu oznaczenia tak, aby pomiar mógł być bez trudności powtórzony.

Niezależnie od Komisji do spraw, związanych z Instytutem wzorców fizyko-chemicznych, odrębna Komisja obradowała nad zagadnieniami analizy chemicznej i odczynników do niej używanych. Osiągnięto więc przedewszystkiem

porozumienie w sprawie rozgraniczenia kempetencji tej Komisji oraz Komisji wzorców. Następnie uchwalono, aby ograniczyć narazie swe prace do zredagowania warunków, którym mają czynić zadość odczynniki, używane najczęściej do celów analitycznych. Chodzi tu więc o oznaczenie dopuszczalnej zawartości zanieczyszczeń i ujednostajnienie metod ich wykrywania.

Aby współdziałać w pracy, podjętej przez wspomnianą Komisję, Konferencja zwraca się do organizacyj narodowych z prośbą o utworzenie w kraju ośrodka podobnych badań. Pożądane jest również, aby delegat danego państwa, powołany do współpracy, pozostawał w ciągu 3 lat na swem stanowisku, oraz aby dostarczył Komisji odnośne materjały, zebrane w swoim kraju. Termin nadesłania tych materjałów wyznaczono na koniec kwietnia roku przyszłego (1923).

W zakresie zagadnień, związanych ze sprawą reglamentacji gatunków paliwa, wysunięto w odrębnej Komisji propozycję:

1) zestawienia nazw oraz definicyj bądź to urzędowych, bądź przemysłowych, poszczególnych rodzajów paliwa z podaniem ich własności fizycznych, chemicznych lub fizyko-chemicznych;

2) podania opisu metod oraz aparatów do badań i analizy tych materjałów.

3) Komisja wyraża życzenie, aby laboratorja narodowe istniejące, lub też mające powstać, poza specjalnemi badaniami, do których są lub będą powołane, mogły przy współudziale swych rządów przyjmować pod uwagę dyrektywy Komisji Międzynarodowej do spraw paliwa.

Następnie Komisja przemysłowa zaproponowała:

1) Aby w każdem państwie, należącem do Unji, zestawiona została lista poszczególnych przedsiębiorstw chemicznych, z dokładnem wyszczególnieniem wytwarzanych produktów tak, jak to miało miejsce w Wielkiej Brytanji i jak ma być zorganizowane we Francji z inicjatywy przemysłowców, a we Włoszech — państwa. Listy te lub katalogi, mogą być również zestawione przy jednoczesnem współdziałaniu państwa, oraz asocjacyj chemicznych i przemysłowych. Katalogi te będą złożone w Biurze Centralnem w Paryżu, zarówno jak wszystkie

informacje, zebrane w tej kwestji przez różne biura, zgodnie z propozycją uczynioną przez p. Parsons'a na I-ej Konferencji w Rzymie.

2) Aby udostępnić chemikom otrzymywanie natychmiastowych informacyj, należy wyznaczyć w każdem państwie delegata, będącego w stałym kontakcie z Urzędem Centralnym w Paryżu. Delegat ten, posiadając pojedyńcze egzemplarze ogłoszonych katalogów i dokumentów, mógłby udzielać chemikom potrzebnych informacyj, w razie zaś wątpliwości, skierowywać do Biura Centralnego w Paryżu. Odpowiedzi tego Biura będą udzielane w języku francuskim, zaś streszczane w języku używanym przez chemika, który pytania formułował.

Przechodząc do poruszenia kilku spraw związanych z akcją naszą, jako delegatów na Konferencji, zaznaczyć należy, że oprócz deklaracji, złożonej w sprawach finansowych Radzie Unji, oraz oświadczenia złożonego redaktorowi „Tables des Constantes" w sprawie wkładki międzynarodowej na fundusz wydawniczy Tablic Stałych, złożyliśmy na ręce odpowiedniego przewodniczącego dwa wnioski w sprawie terminologji chemicznej, a więc wniosek prof. T. Miłobędzkiego, w sprawie nomenklatury terpenów, oraz prof. K. Smoleńskiego, w sprawie nazwy pochodnych cukru t. zw. glukoronidów. Wreszcie obroniłem w Komisji wzorca termochemicznego wniosek złożony przezemnie.

Jednakże nieliczna nasza delegacja nie mogła brać udziału w posiedzeniach wielu komisyj ze względu, że niemal wszystkie — obradowały jednocześnie. Zmuszeni byliśmy niejednokrotnie przechodzić z jednej sali obrad do drugiej, aby choć w części śledzić przebieg obrad w sprawach interesujących nas szczególnie.

Aby zaradzić złemu, byliśmy zmuszeni w drugim dniu Konferencji, zwrócić się do delegatów Czechosłowacji i Rumunji, z prośbą o wzajemne porozumienie co do wspólnej akcji na terenie Konferencji. Porozumienie takie nastąpiło i podczas dalszych obrad każdy z nas reprezentował wspólnie 3 kraje. Zgodziliśmy się również, że jest wskazane, aby i na przyszłość nastąpiło porozumienie co do akcji wspólnej na najbliższych Konferencjach.

Zaznaczyć należy, że polscy delegaci mogliby odegrać w przyszłości na Konferencjach poważniejszą rolę pod tym tylko warunkiem, jeżeli liczebność delegacji będzie wydatnie powiększona, pozatem jeżeli z góry zostanie zakreślona planowa akcja na lat kilka, aby niektórzy przynajmniej delegaci po lat parę z kolei brali udział w Konferencjach. Pozatem musi być podjęta akcja w kraju w celu dokonania prac przygotowawczych do przyszłej Konferencji.

Z pośród życzeń, wyrażonych przez Konferencję, należy jaknajrychlej podnieść u nas akcję uporządkowania rejestracji prac i patentów i skrupulatnego, a systematycznego notowania materjałów do Tablic Stałych.

Pozatem wyrazić należy gorące życzenie, aby dokonane zostały prace nad rejestracją gatunków paliwa i sposobów jego oceny, oraz aby zestawione były nazwy przedsiębiorstw przemysłowych z podaniem wykazów materjałów przez nie produkowanych.

Aby uzupełnić to sprawozdanie, pozostaje wspomnieć o organizacji Zjazdu. Jeżeli chodzi o organizację ogólną Konferencji i o rozplanowanie i wyzyskanie czasu, nie podobna nie podkreślić, że zorganizowana była bez zarzutu. Nie traciliśmy czasu napróżno, poświęcając wolne chwile na zwiedzanie miasta, zakładów przemysłowych i wykłady, których wygłoszono naogół trzy: 1) p. Vignon — o historji fabrykacji sztucznych barwników; 2) p. Perrin — o nieciągłej budowie materji, oraz 3) o nowych teorjach w zakresie radjochemji.

Na zakończenie chciałbym podzielić się jeszcze jedną obserwacją, która pozostawiła niezatarte wrażenie. Widoczne jest, że do chwili obecnej brak jest we Francji ściślejszego kontaktu nauki z techniką i organizacja, zdążająca do wyzyskania sił twórczych do celów wytwórczych nie stoi na wysokości zadania.

Ani na Konferencji Ljońskiej, ani też na Kongresie Marsylskim nie słyszeliśmy ani jednego przemówienia wybitniejszego specjalisty i profesora technologa. Na mówców generalnych wybrano, oprócz wyżej wspomnianych uczonych, Cavaliera rektora uniwersytetu w Tuluzie, informującego o stanie szkolnictwa wyższego i nauczania chemji w Ameryce,

prof. Matignona, bądź co bądź teoretyka, a nie technologa, wreszcie prof. Sabatier, który mówił o sprawie zestalenia tłuszczów, nadmieniając, że praktyczne zastosowanie jego wielkich odkryć rozwiązał przemysł niemiecki, a nie francuski.

Wspominam o tych kwestjach, ponieważ widoczne jest podobieństwo pomiędzy tym stanem rzeczy we Francji i w Polsce. Widocznie, w charakterze obu narodów leżą pokrewne cechy, uniemożliwiające lub utrudniające znacznie konieczne współżycie teorji z praktyką. Być może na przeszkodzie ku temu współżyciu stoi skrajny indywidualizm, tak bardzo utrudniający wszelką pracę zbiorową.

Wojciech Świętosławski

Jan Zawidzki.

O mechanizmie drobinowo-kinetycznym reakcyj autokatalitycznych*).

W wykładzie niniejszym pragnąłbym przedstawić w ogólnych zarysach treść moich rozważań teoretycznych nad kinetyką reakcyj autokatalitycznych, w szczególności ostatnie wyniki tych rozważań, wyjaśniające mechanizm drobinowy pomienionych reakcyj.

Z natury rzeczy są to rozważania matematyczno-spekulacyjne, zatem nieco suche i monotonne, jednakże nie pozbawione większego znaczenia praktycznego. Wiadomo bowiem, że chemja pierwiastków promieniotwórczych, która tak wspaniale rozwinęła się w ciągu bieżącego stulecia, zawdzięcza przeważną część swych doniosłych odkryć i zdobyczy konsekwentnemu stosowaniu metod badania. Analogicznego postępu wiedzy należy oczekiwać od umiejętnego stosowania metod kinetyki chemicznej również w dziedzinie związków mineralnych oraz organicznych. Dziś już i technika chemiczna, zwłaszcza w dziedzinie wielkiego przemysłu nieorganicznego, poczyna coraz częściej posiłkować się kinetycznemi metodami badania doświadczalnego, a to celem głębszego wniknięcia w istotę oraz mechanizm procesów chemicznych, utylizowanych dla celów przemysłowych.

Niestety, współczesna kinetyka chemiczna nie dorosła jeszcze do rozwiązywania tych wielkich zadań, jakie jej stawia praktyka chemiczna, a nie dorosła ze względu, że dotychcza-

*) Wykład miany w dniu 11-ym stycznia 1923 r. na Walnem Zgromadzeniu Polskiego Towarzystwa Chemicznego.

sowe jej ramy są tak wązkie i ciasne, iż obejmują one zaledwie najprostsze typy przebiegu działań chemicznych, typy rzadko kiedy spotykane w praktyce laboratoryjnej oraz fabrycznej.

Głównym celem i zadaniem moich rozważań teoretycznych, o których pragnę pomówić, było właśnie rozszerzenie tych dotychczasowych ram kinetyki chemicznej.

Klasyczna kinetyka chemiczna, ugruntowana i rozwinięta przez *Van't Hoffa* w roku 1884, w jego sławnych „Etudes de dynamique chimique", wychodziła z prawa działania mas, jako naczelnej zasady wszelkich działań chemicznych i w myśl tej zasady zakładała, że szybkość przemian chemicznych w stałej temperaturze winna być proporcjonalna do iloczynu stężeń substancyj reagujących.

Jeśli przeto mamy jakikolwiek proces, zachodzący pomiędzy n drobinami substancji A oraz m drobinami substancji B, proces którego strona materjalna wyraża się symbolicznem równaniem stechiometrycznem:

$$\underset{(a-x)}{nA} + \underset{(b-x)}{mB} \Longrightarrow \underset{x}{A_n B_m}$$

i jeśli przez a i b oznaczymy początkowe stężenia substancyj reagujących A i B, zaś przez $(a-x)$, $(b-x)$ oraz x—stężenia tychże substancyj oraz ich produktu działania po upływie czasu t, to według założeń *Van't Hoffa* szybkość tego procesu wyrazi się następującem równaniem różniczkowem:

$$\frac{dx}{dt} = k\,(a-x)^n\,(b-x)^m, \ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

w którem k — oznacza stały spółczynnik liczbowy, zwany stałą szybkości.

Dla reakcyj najprostszych, jednodrobinowych, takich z jakiemi mamy do czynienia np. w przemianach pierwiastków promieniotwórczych, zatem w reakcjach typu ogólnego:

$$\underset{(a-x)}{A} \Longrightarrow \underset{x}{B}$$

ich równanie szybkości przyjmuje postać

$$\frac{dx}{dt} = k_1\,(a-x), \ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

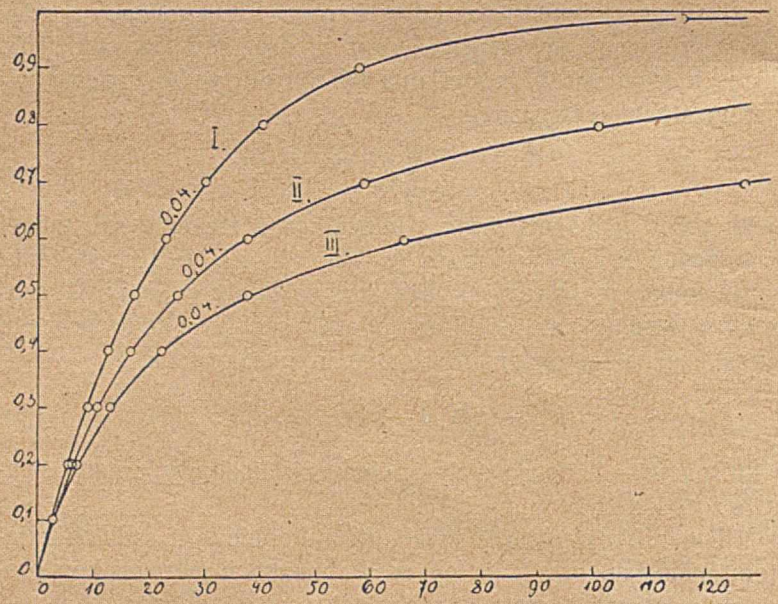
zaś dla reakcyj dwudrobinowych uproszczonego typu:

$$\underset{(a-x)}{2A} \Longrightarrow \underset{x}{B}$$

postać analogiczną:

$$\frac{dx}{dt} = k_2 (a-x)^2 \ldots\ldots\ldots \quad (3).$$

Przebieg w czasie dwu tych ostatnich reakcji, dla jednakowych wartości liczbowych spółczynnika szybkości $k_1 = k_2 = k_3 \ldots$, przedstawiają graficznie, w prostokątnym układzie spółrzędnych, następujące krzywe, z których wynika, że reakcje jednodrobinowe osiągają ten sam stopień przemiany po upływie krótszego czasu, aniżeli reakcje dwudrobinowe, te zaś ostatnie w krótszym czasie, aniżeli reakcje trójdrobinowe i t. d.



rys. 1.

Niezwykła prostota zasadniczych założeń teoretycznych, na których *Van't Hoff* zbudował całą kinetykę klasyczną, miała tę ujemną stronę, że wyprowadzające się z owych założeń równania szybkości odtwarzały przebieg w czasie tylko nielicz-

nych, najprostszych procesów chemicznych, które nazwałem „prostemi procesami popędowemi".

Z punktu widzenia kinetycznego, pomienione procesy „popędowe" charakteryzują się tem, że poczynają się one z pewną szybkością maksymalną:

$$v_p = \left(\frac{dx}{dt}\right)_{t=0} = k.a.b = c, \ldots\ldots\ldots \quad (4)$$

stale malejącą w miarę postępu reakcji, i ostatecznie dobiegają do końca po upływie bardzo długiego okresu czasu z szybkością zbliżającą się asymptotycznie do zera:

$$v_k = \left(\frac{dx}{dt}\right)_{t=\infty} \equiv 0 \ldots\ldots\ldots \quad (5)$$

Następny doniosły etap w rozwoju kinetyki chemicznej stanowi podporządkowanie t. zw. „wpływów katalitycznych" pod prawo działania mas, dokonane przez *Wilhelma Ostwalda* w r. 1886.

Van't Hoff uważał owe „wpływy katalityczne" za czynniki uboczne, zakłócające prawidłowy — normalny przebieg procesów chemicznych w czasie, to też usunął on je i wyeliminował je ze swych rozważań teoretycznych. Natomiast *Ostwald*, opierając się na olbrzymim materjale obserwacyjnym, zaczerpniętym zarówno ze starszej jak i z nowszej literatury chemicznej, dowodzącym wielkiego rozpowszechnienia tych „wpływów katalitycznych", doszedł do przekonania, że stanowią one bynajmniej nie przypadkowe, lecz istotne cechy działań chemicznych. Celem dokładniejszego poznania istoty tych „wpływów", poddał on je w latach od 1885 do 1888 pomiarowym badaniom doświadczalnym i wykazał, że przyśpieszające działania „katalizatorów" są proporcjonalne do ich stężeń, że przeto katalizatory zmieniają tylko tempo samorzutnych procesów chemicznych.

Zgodnie z tym poglądem wyraził *Ostwald* matematycznie wpływ katalizatorów na szybkość procesów chemicznych w sposób następujący: Jeśli przyjąć, że mamy do czynienia z reakcją chemiczną, której materjalna strona odpowiada równaniu stechiometrycznemu

$$\underset{(a-x)}{A} + \underset{(b-x)}{B} \Longrightarrow \underset{x}{AB},$$

a jej szybkość wyraża się równaniem różniczkowem:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (a-x) (b-x) \ldots\ldots\ldots (6)$$

zaś obecność katalizatora C o stężeniu c przyśpiesza tempo tego procesu, to według *Ostwalda* szybkość owej reakcji „katalizowanej" wyrazi się za pomocą równania różniczkowego:

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2 c) (a-x) (b-x) \ldots (7)$$

Prawa strona tego równania daje się rozbić na dwa człony:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (a-x) (b-x) + k_2 c (a-x) (b-x), \quad (8)$$

z czego wynika samo przez się, że szybkość każdej reakcji katalizowanej jest sumą dwóch szybkości składowych, mianowicie składa się ona z szybkości reakcji pierwotnej, nie katalizowanej,

$$\frac{dx'}{dt} = k_1 (a-x) (b-x) \ldots\ldots\ldots (9)$$

oraz z szybkości reakcji katalitycznej

$$\frac{dx''}{dt} = k_2 c (a-x) (b-x) \ldots\ldots\ldots (10)$$

Zatem w istocie swej każdy katalizator stwarza nową drogę reakcyjną, „drogę katalityczną", w której bierze on czynny udział.

Ta *Ostwald*'owska teorja działań katalitycznych rozszerzyła dość znacznie zakres praktycznych zastosowań kinetyki chemicznej, jednakże nie rozszerzyła ona pierwotnych ram samejże kinetyki klasycznej. Reakcje bowiem katalityczne nie wychodzą poza obręb uprzednio wspomnianych „reakcyj popędowych", t. j. takich, które się poczynają z maksymalną szybkością początkową:

$$v_p = \left(\frac{dx}{dt}\right)_{t=0} = (k_1 + k_2 c)\, a \,.\, b = c', \quad (11)$$

stale malejącą w miarę postępu działania aż do wartości zerowych

$$v_k = \left(\frac{dx}{dt}\right)_{t=\infty} \equiv 0 \ldots\ldots\ldots (12)$$

Trzeci, a zarazem i ostatni etap w rozwoju formalnej kinetyki chemicznej datuje się od wprowadzenia do niej w r. 1890,

przez *Wilhelma Ostwalda*, pojęcia t.zw. „autokatalizy" czyli „samokatalizy". Istota tego pojęcia polega na założeniu, że przyśpieszające działanie katalityczne na szybkość przebiegu procesów chemicznych mogą wywierać nietylko substancje obce, czyli t. zw. „katalizatory", lecz również i produkty danej reakcji, a nawet i same substancje reagujące. W myśl tych założeń stężenie „autokatalizatora", a tem samem i jego wpływ na szybkość procesu winien się zmieniać wraz z postępem reakcji, winien wraz z nim wzrastać bądź też maleć.

Gdybyśmy przeto rozważali najprostszą reakcję jednodrobinową

$$\begin{matrix} A & \Longrightarrow & B \\ (a-x) & & x \end{matrix},$$

której szybkość wyraża się równaniem różniczkowem

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (a-x) \ldots\ldots\ldots\ldots (13)$$

i gdyby produkt tej reakcji B, którego każdorazowe stężenie oznaczamy przez x, wywierał przyśpieszające działanie na tempo przebiegu owego procesu, to w myśl definicji *Ostwalda*, szybkość reakcji autokatalizowanej w ten sposób wyraziłaby się równaniem różniczkowem:

$$\frac{dx}{dt} = [k_1 + k_2 x] (a-x) \ldots\ldots\ldots\ldots (14)$$

W razie gdyby nie produkt, lecz sam substrat reakcji A, którego każdorazowe stężenie oznaczamy przez $(a-x)$, działał przyśpieszająco, to na szybkość reakcji autokatalizowanej otrzymalibyśmy analogiczne równanie

$$\frac{dx}{dt} = [k_1 + k_2 (a-x)] (a-x) \ldots\ldots\ldots (15)$$

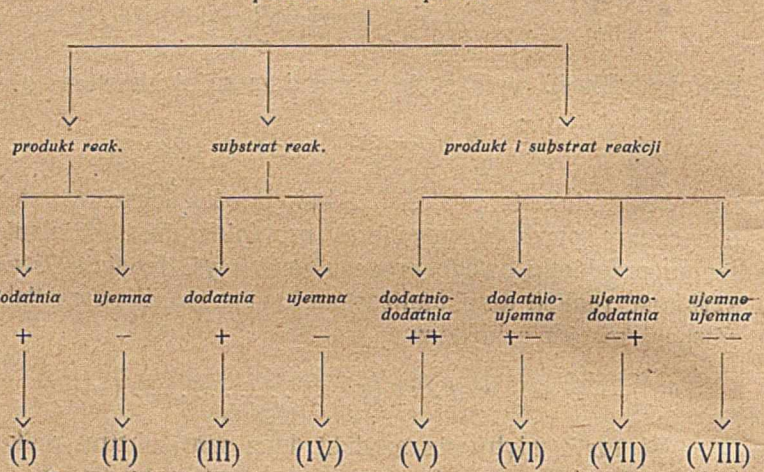
Z obu tych równań wynika jedno, mianowicie że na skutek przyśpieszenia autokatalitycznego, wywieranego przez produkt, bądź też przez substrat reakcji, rząd odpowiedniego równania różniczkowego, czyli wykładnik z jakim występuje w owem równaniu zmienna x, wzrósł o jedną jednostkę w porównaniu do równania pierwotnego (13).

Profesor *Ostwald* nie wyciągnął z podanego przez się pojęcia autokatalizy tych wszystkich konsekwencji logicznych, jakie się dają zeń wyprowadzić. Tego rozwinięcia teorji reakcji

autokatalitycznych dokonałem poraz pierwszy w r. 1916, w pracy przedstawionej Polskiej Akademji Umiejętności w Krakowie[1]).

W pomienionej pracy wyszedłem z założenia, że przyśpieszające, względnie zwalniające działanie autokatalityczne, może wywierać nietylko produkt oraz substrat reakcji, każdy z osobna,—lecz również oba one jednocześnie, i to zarówno w kierunku tym samym, jak i w kierunkach przeciwnych sobie.

Stosownie do tego założenia ogólnego otrzymujemy następujący podział działań autokatalitycznych:



Zatem otrzymujemy naogół osiem zasadniczo różnych typów działań autokatalicznych, których całokształt daje się wyrazić, w przypadku reakcji n — drobinowej o szybkości samorzutnej:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (a-x)^n , \ldots\ldots\ldots \quad (16)$$

zapomocą następującego ogólnego równania różniczkowego:

$$\frac{dx}{dt} = [k_1 + k_2 x^{\pm m} (a-x)^{\pm p}] (a-x)^n , \ldots\ldots\ldots \quad (17).$$

którego prawa strona daje się rozbić na dwa człony, mianowicie:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (a-x)^n + k_2 x^{\pm m} (a-x)^{\pm p} (a-x)^n \ldots\ldots\ldots \quad (18).$$

---

[1]) *J. Zawidzki*, Bull. Intern. l'Acad. Sci. Cracovie. A. 1916 339.

Wynika stąd, że również i w przypadkach autokatalizy mamy do czynienia z dwiema drogami reakcyjnemi, mianowicie z drogą pierwotnej reakcji bezpośredniej oraz z drogą reakcji autokatalitycznej, której szybkość wyraża się równaniem:

$$\frac{dx''}{dt} = k_2 x^{\pm m} (a-x)^{\pm p} (a-x)^n \ldots\ldots\ldots (19).$$

Jeśli szybkość przebiegu reakcji na drodze bezpośredniej jest tak mała, że stała k_1 znika wobec k_2, wówczas obserwujemy doświadczalnie tylko szybkość przebiegu reakcji na drodze autokatalitycznej. Dla ośmiu typów działań autokatalitycznych otrzymujemy wtedy następujące ogólne równania szybkości:

Typ. (I) $$\frac{dx}{dt} = k_2 x^m (a-x)^n \ldots\ldots\ldots\ldots (20)$$

Typ. (II) $$\frac{dx}{dt} = k_2 \frac{(a-x)^n}{x^m} \ldots\ldots\ldots\ldots (21)$$

Typ. (III) $$\frac{dx}{dt} = k_2 (a-x)^p (a-x)^n \ldots\ldots\ldots (22)$$

Typ. (IV) $$\frac{dx}{dt} = k_2 \frac{(a-x)^n}{(a-x)^p} \ldots\ldots\ldots\ldots (23)$$

Typ (V) $$\frac{dx}{dt} = k_2 x^m (a-x)^p (a-x)^n \ldots\ldots (24)$$

Typ (VI) $$\frac{dx}{dt} = k_2 \frac{x^m (a-x)^n}{(a-x)^p} \ldots\ldots\ldots\ldots (25)$$

Typ (VII) $$\frac{dx}{dt} = k_2 \frac{(a-x)^p (a-x)^n}{x^m} \ldots\ldots\ldots (26)$$

Typ (VIII) $$\frac{dx}{dt} = k_2 \frac{(a-x)^n}{x^m (a-x)^p} \ldots\ldots\ldots\ldots (27)$$

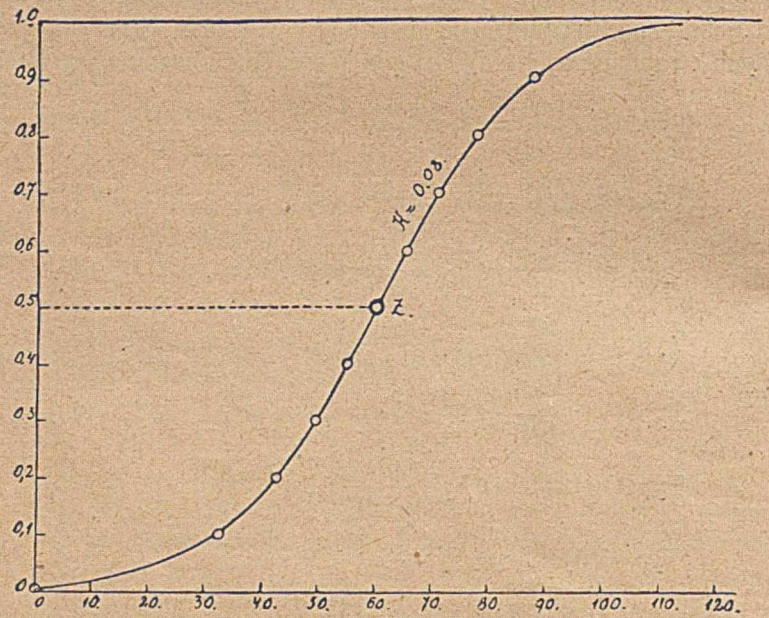
Większość z powyższych ośmiu typów reakcyj autokatalizy prostej wykazuje przebieg w czasie całkiem różny od przebiegu uprzednio omawianych reakcyj „popędowych" oraz reakcyj „katalitycznych". Charakterystyczne cechy kinetyczne tego ich przebiegu w czasie zobrazuję na przykładzie najprostszej reakcji autokatalitycznej jednodrobinowej, której szybkość wyraża się ogólnem równaniem różniczkowem

$$\frac{dx}{dt} = k_2 x^{\pm 1} (a-x)^{\pm 1} (a-x) \ldots\ldots\ldots (28).$$

Dla pierwszego typu autokatalizy dodatniej, powodowanej produktem reakcji, otrzymamy wówczas jako równanie szybkości

$$\frac{dx}{dt} = k_2 x (a-x) \ldots\ldots\ldots \quad (29),$$

z którego wynika, że tego rodzaju reakcje poczynają się z szybkością zerową ($v_p = 0$) i dobiegają do końca również z szybkością zerową ($v_k = 0$). Rzeczywisty ich przebieg w czasie ilustruje wykres 2-gi

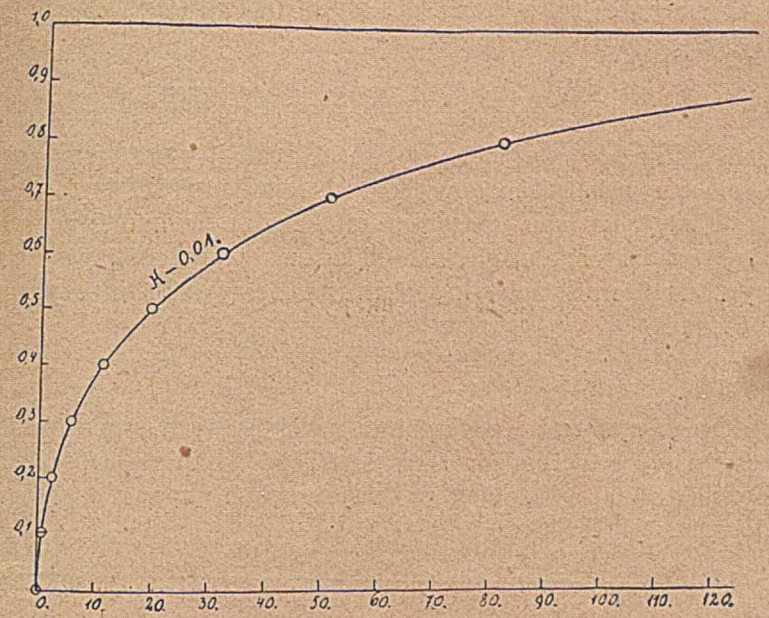


rys. 2.

Dla drugiego typu autokatalizy ujemnej, powodowanej również produktem reakcji, otrzymamy na szybkość równanie różniczkowe

$$\frac{dx}{dt} = k_2 \frac{(a-x)}{x} \ldots\ldots\ldots \quad (30),$$

z którego wynika, że prędkość początkowa tych reakcyj jest nieskończenie wielka ($v_p = \infty$), zaś prędkość końcowa nieskończenie mała ($v_k = 0$). Przebieg w czasie tego rodzaju reakcji odtwarza załączony wykres 3-ci.



rys. 3.

Dla trzeciego typu autokatalizy dodatniej, powodowanej substratem reakcji, mamy na szybkość równanie:

$$\frac{dx}{dt} = k_2 (a-x)^2 \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (31)$$

formalnie identyczne z równaniem szybkości reakcyj popędowych, dwudrobinowych, zatem nie przedstawiające pod względem kinetycznym nic nowego.

Natomiast dla typu *czwartego*, autokatalizy ujemnej, powodowanej również substratem reakcji, otrzymujemy na szybkość równanie

$$\frac{dx}{dt} = k_2 \frac{(a-x)}{(a-x)} = k_2, \ldots\ldots \quad (32)$$

z którego wynika, że tego rodzaju reakcje przebiegają w pewnych przypadkach ze stałą szybkością ($v_p = v_k = c$). Graficznie przebieg ich w czasie wyraża się zapomocą linji prostej, przecinającej oś odciętych pod kątem α, mniejszym od 90°.

Dla *piątego* typu autokatalizy dodatniej, powodowanej jed-

nocześnie produktem oraz substratem reakcji, otrzymujemy na szybkość równanie różniczkowe

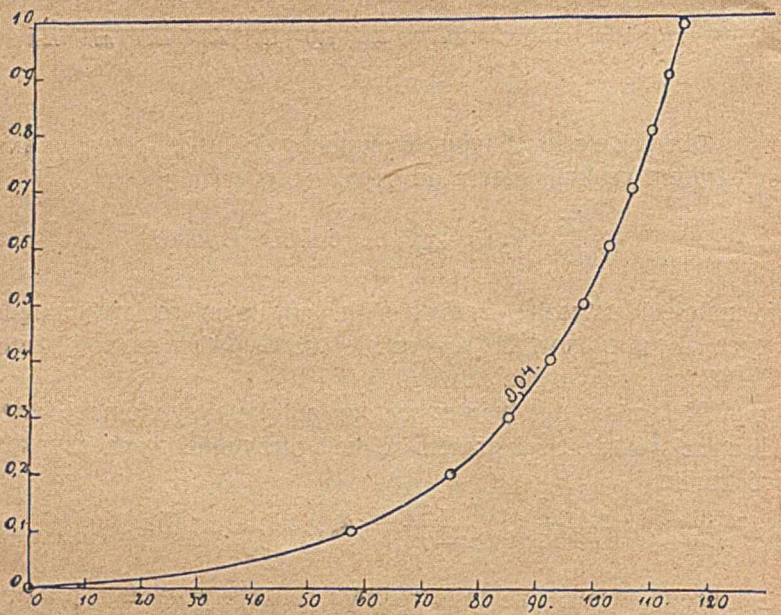
$$\frac{dx}{dt} = k_2 x (a - x)^2, \ldots\ldots\ldots \quad (33)$$

analogiczne do równania szybkości reakcji typu pierwszego, zatem nie wykazujące nowych cech kinetycznych.

Dalej dla typu *szóstego*, autokatalizy dodatniej powodowanej produktem reakcji, oraz jednoczesnej autokatalizy ujemnej wywieranej przez substrat reakcji, będziemy mieli na szybkość równanie

$$\frac{dx}{dt} = k_2 \frac{x \,.\, (a-x)}{(a-x)} = k_2 x, \ldots\ldots \quad (34)$$

z którego wynika, że początkowa szybkość tych procesów jest zerowa ($v_p = o$), końcowa zaś szybkość posiada wartość określoną ($v_k = c$). Przebieg w czasie reakcji tego rodzaju uwidocznia wykres 4.



rys. 4.

Dla typu *siódmego* autokatalizy ujemnej, powodowanej produktem reakcji, oraz jednoczesnej autokatalizy dodatniej,

wywieranej przez substrat reakcji, otrzymuje się na szybkość równanie:

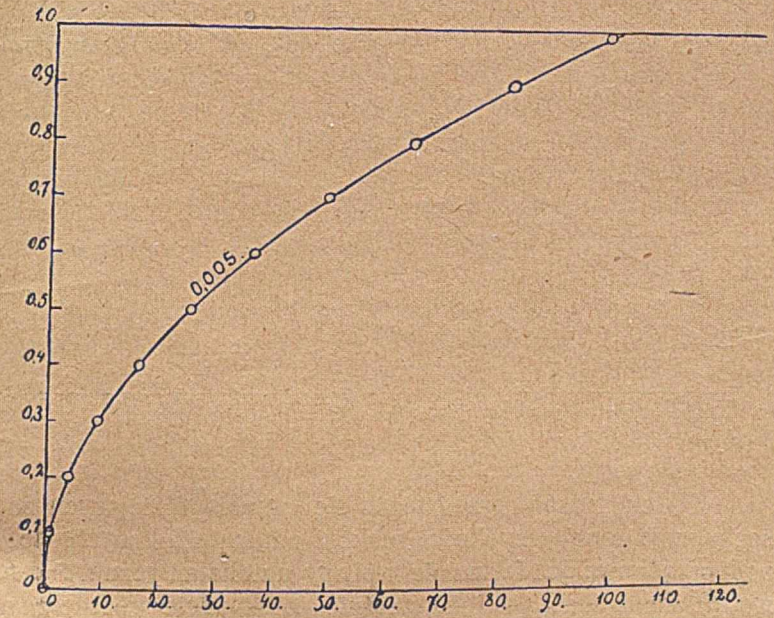
$$\frac{dx}{dt} = k_2 \frac{(a-x)^2}{x} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (35)$$

pod względem kinetycznym analogiczne do równania szybkości reakcyj autokatalitycznych typu drugiego.

Wreszcie dla typu *ósmego* autokatalizy ujemnej, powodowanej równocześnie przez produkt oraz substrat reakcji, będziemy mieli na szybkość równanie

$$\frac{dx}{dt} = k_2 \frac{(a-x)}{x\,(a-x)} = \frac{k_2}{x} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (36)$$

z którego wynika, że tego rodzaju reakcje poczynają się z szybkością nieskończenie wielką ($v_p = \infty$), a dobiegają do końca z szybkością skończoną ($v_k = c$). Ich przebieg w czasie przedstawia wykres 5.



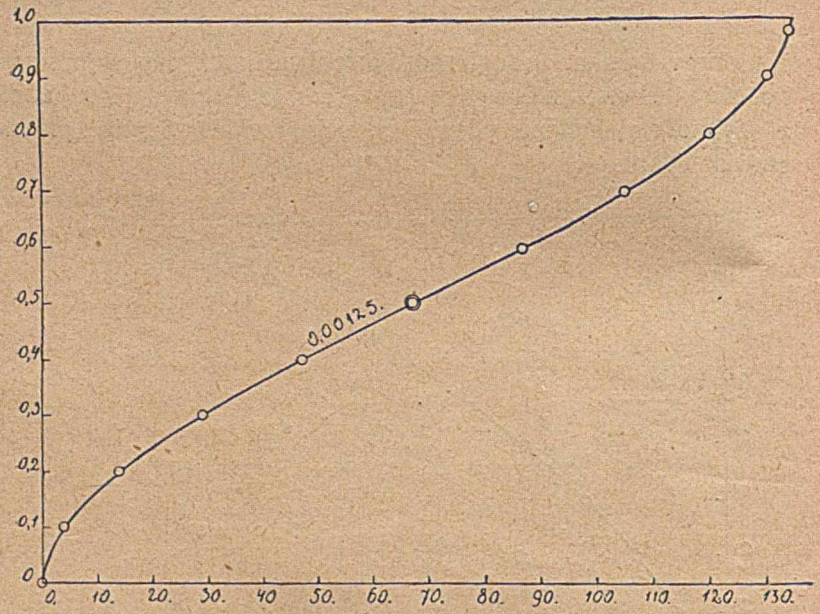
rys 5.

Nadto dla tego samego typu ósmego autokatalizy można otrzymać w pewnych razach jeszcze inny rodzaj równań szybkości. Przypadek ten zachodzi wówczas, gdy wykładnik p jest

liczbowo większy od wykładnika n. Naprzykład dla $p = -2$, a $n = 1$ otrzymamy na szybkość równanie

$$\frac{dx}{dt} = k_2 \frac{(a-x)}{x(a-x)^2} = \frac{k_2}{x(a-x)}, \ldots\ldots\ldots \quad (37)$$

orzekające, że tego rodzaju reakcje poczynają się z szybkością nieskończenie wielką ($v_p = \infty$) i dobiegają do końca również z szybkością nieskończenie wielką ($v_k = \infty$), a tem niemniej nie należą one do kategorji reakcyj momentalnych. Przebieg wczasie powyższej reakcji ilustruje wykres 6-ty.



rys. 6.

W ten sposób przedstawia się w najogólniejszych zarysach moja teorja szybkości reakcyj autokatalitycznych, teorja podporządkowująca formalnie wpływy autokatalityczne pod prawo działania mas, a jednocześnie znakomicie rozszerzająca ramy dotychczasowe kinetyki klasycznej. Gdy bowiem kinetyka klasyczna formułuje matematycznie przebieg w czasie tylko takich reakcyj chemicznych, które się poczynają z szybkościami wymiernemi, a dobiegają do końca z szybkościami zerowemi, to moja teorja działań autokatalitycznych wyraża ma-

tematycznie przebieg w czasie reakcyj chemicznych, wykazujących wszelkie możliwe kombinacje krańcowych wartości szybkości początkowych, z krańcowemi wartościami szybkości końcowych. Maksymalna liczba tego rodzaju dwójkowych kombinacji tych zasadniczych cech kinetycznych wynosi 9, albowiem możemy sobie wyobrazić tylko następujące dwójkowe ich zestawienia:

v_p	v_k	v_p	v_k	v_p	v_k
o	o	c	o	∞	o
o	c	c	c	∞	c
o	∞	c	∞	∞	∞

We wspomnianej uprzednio pracy, przedstawionej Akademji Umiejętności w r. 1916, wykazałem dowodnie, że wszystkie te kombinacje dwójkowe różnych wartości szybkości początkowych z szybkościami końcowemi były niejednokrotnie obserwowane, jak również, że dla wszystkich 8-miu wyodrębnionych przezemnie zasadniczych typów działań autokatalitycznych dały się odszukać w dawniejszej literaturze chemicznej odpowiednie przykłady konkretne. Ponadto wykonane przezemnie oraz przez moich współpracowników wyczerpujące badanie kinetyczne nad przebiegiem w czasie niektórych typów reakcyj autokatalitycznych, wykazały dowodnie słuszność wszystkich konsenkwencyj logicznych, wyprowadzających się z odpowiednich równań szybkości.

Wyniki tych moich rozważań teoretycznych, zarówno jak i badań doświadczalnych nad kinetyką reakcyj autokatalitycznych, zyskały uznanie ze strony wielu wybitnych fizyko-chemików, czego dowodem treść listów otrzymanych swego czasu od profesorów: Arrheniusa, Ostwalda, Smoluchowskiego, Wegscheidera, Brediga, Bodensteina, Goldschmidta i innych. Tem niemniej oficjalna literatura fizyko-chemiczna, a zwłaszcza specyjalna literatura kinetyczna, zachowuje o nich uporczywe milczenie. Dotychczas zaledwie tylko jeden prof. E. Washburn z Illinois zwrócił w swym podręczniku chemji fizycznej *) baczniejszą uwagę na te moje

*) E. W. Washburn, An Introduction to the principles of Physical Chemistry, New Jork 1921, p. 320.

prace, polecając ich studjum tym wszystkim, którzy się zajmują badaniami kinetycznemi.

Przyczynę tego milczenia specjalistów kinetyków o moich pomysłach teoretycznych przypisuję tej okoliczności, że aczkolwiek moja teorja działań autokatalitycznych podporządkowała te wpływy *formalnie* pod prawo działania mas, to jednak nie tłumacząc ich mechanizmu drobinowego, tem samem nie dostarczyła dowodu słuszności owego podporządkowania. Tę jej słabą stronę odczuwałem oddawna, to też niejednokrotnie zastanawiałem się nad prawdopodobnym mechanizmem drobinowym działań zarówno katalitycznych jak i autokatalitycznych. Wynikiem tych zastanawiań się i rozważań była próba wytłumaczenia działań katalitycznych zapomocą założenia o wytwarzaniu się stanów t. zw. „równowagi przejściowej", o czem mówiłem obszerniej na jednem z poprzednich posiedzeń naszego towarzystwa *).

Zasadnicza treść tego mego pomysłu daje się najlepiej zilustrować na konkretnym przykładzie samorzutnej reakcji dwudrobinowej

$$\underset{(a-x)}{A} + \underset{(b-x)}{B} \Longrightarrow \underset{x}{AB},$$

której szybkość wyraża się równaniem różniczkowem:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (a-x)(b-x) \ldots\ldots\ldots \quad (38)$$

Niechaj katalizator C, którego stężenie oznaczymy przez c, przyspiesza tempo tej reakcji, której szybkość wyrazi się wówczas równaniem:

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2 c)(a-x)(b-x) \ldots\ldots\ldots \quad (39)$$

Jeżeli następnie założymy, że szybkość pierwotnej reakcji samorzutnej jest znikomo mała, czyli $k_1 \equiv 0$, wówczas praktycznie będziemy obserwowali tylko szybkość przebiegu pomienionego procesu na drodze katalitycznej, która ta szybkość wyrazi się równaniem:

$$\frac{dx}{dt} = k_2 c (a-x)(b-x) \ldots\ldots\ldots \quad (40)$$

---

*) Patrz. *J. Zawidzki*, Bull. intern. l'acad. sci Cracovie. A. 1917, 73.

Otóż mechanizm drobinowy tej drogi katalitycznej daje się w zupełności wytłumaczyć zapomocą założenia, że katalizator C wchodzi momentalnie, w sposób odwracalny, w połączenie addycyjne z jednym ze substratów reakcji, np. z: A

$$(II) \quad A + C \rightleftharpoons AC,$$

a to połączenie AC reaguje ze swej strony bardzo szybko z drugim substratem reakcji B, tworząc związek trwały AB oraz regenerując katalizator

$$(III) \quad AC + B \rightleftharpoons AB + C$$

Z pomienionych trzech procesów chemicznych, szybkość pierwszego jest znikomo mała ($v_1 = o$), drugiego nieskończenie wielką ($v_2 = \infty$), a tylko trzeciego wymierną i uchwytną ($v_3 = c$), zatem doświadczalnie będziemy obserwowali tylko tę ostatnią. Jeśli przez symbole pomienionych trzech reakcyj, ujęte w klamry prostokątne, oznaczymy każdorazowe stężenia odpowiednich substancyj, to szybkość tej trzeciej reakcji następczej wyrazi się równaniem symbolicznem;

$$\frac{d[AB]}{dt} = k_3 [AC] . [B] \ldots\ldots\ldots \quad (41)$$

A że z równania równowagi (II) wynika:

$$[AC] = k^1 [A] [C],$$

przeto podstawiając tę wartość na $[AC]$ w równaniu (41), otrzymamy ostatecznie

$$\frac{d[AB]}{dt} = k_3 . k^1 [C] [A] [B] = k_2 [C] [A] [B], \ldots\ldots \quad (42)$$

czyli innemi słowy poprzednie nasze równanie na szybkość drogi katalitycznej, t. j. równanie

$$\frac{dx}{dt} = k_2 c (a - x) (b - x) \ldots\ldots\ldots \quad (43)$$

Stosując konsekwentnie tę hypotezę o wytwarzaniu się *stanów równowagi przejściowej* do przebiegu reakcyj autokatalitycznych, udało mi się w ciągu ubiegłego lata wytłumaczyć w sposób zadawalniający mechanizm drobinowy wszystkich ośmiu typów reakcyj autokatalitycznych.

Zasadniczą treść tych moich pomysłów postaram się przedstawić na przykładzie najprostszej reakcji jednodrobinowej,

polegającej na przemianie substancji A na substancję B, czyli na reakcji symbolicznej:

$$A \Longrightarrow B.$$

Załóżmy, że owa przemiana A na B może się dokonać wzdłuż każdej z 8-miu typowych dróg autokatalitycznych, o których uprzednio była mowa.

Dla pierwszego typu autokatalizy dodatniej, powodowanej produktem reakcji, szybkość naszej reakcji wyrazi się równaniem

$$\frac{dx}{dt} = k_2 x (a-x) \ldots\ldots\ldots \quad (44)$$

Co się tyczy wewnętrznego mechanizmu drobinowego tej drogi autokatalitycznej, to celem jego wytłumaczenia przyjmujemy istnienie następujących trzech reakcyj poszczególnych:

(I) rk. pierwotnej $A \Longrightarrow B$ z szybkością $v_1 = o$
(II) rk. równowagi $A + B \rightleftharpoons AB$ „ $v_2 = \infty$
(III) rk. następczej $AB \Longrightarrow 2B$ „ $v_3 = c$

Stąd na szybkość reakcji następczej (III) otrzymujemy:

$$\frac{d[2B]}{dt} = k_3 [AB] \ldots\ldots\ldots \quad (45)$$

a wstawiając z równania równowagi (II)

$$[AB] = k^1 [A][B],$$

będziemy mieli ostatecznie:

$$\frac{d[2B]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_2 k_1 [A][B] = k_2 x (a-x), \ldots\ldots \quad (46)$$

czyli równanie identyczne z równaniem szybkości (44).

Dla typu *drugiego* autokatalizy ujemnej powodowanej produktem reakcji, której szybkość wyraża się równaniem

$$\frac{dx}{dt} = k_2 \frac{(a-x)}{x}, \ldots\ldots\ldots \quad (47)$$

zakładamy istnienie następujących trzech reakcyj:

(I) rk. pierwotnej $A \Longrightarrow B$ z szybkością $v_1 = o$
(II) rk. równowagi $A \rightleftharpoons B + C$ „ $v_2 = \infty$
(III) rk. następczej $C \Longrightarrow B$ „ $v_3 = c$

Na szybkość rk. następczej (III) będziemy mieli zatem

$$\frac{d[B]}{dt} = k_3 [C], \ldots\ldots\ldots \quad (48)$$

a po wstawieniu z równania równowagi (II)

$$[C]=k^1\frac{[A]}{[B]}$$

otrzymamy ostatecznie

$$\frac{d[B]}{dt}=\frac{dx}{dt}=k_3 . k^1\frac{[A]}{[B]}=k_2\frac{(a-x)}{x} \ldots\ldots\ldots \quad (49)$$

Dalej dla *trzeciego* typu autokatalizy dodatniej powodowanej substratem reakcji, którego szybkość wyraża się równaniem

$$\frac{dx}{dt}=k_2(a-x)^2 \ldots\ldots \quad (50)$$

zakładamy analogicznie współistnienie trzech następujących reakcyj:

(I) rk. pierwotnej $A \Longrightarrow B$ z szybością $v_1=o$
(II) rk. równowagi $2A \rightleftharpoons A_2$ „ $v_2=\infty$
(III) rk. następczej $A_2 \Longrightarrow 2B$ „ $v_3=c$,

skąd na szybkość rk. następczej otrzymamy

$$\frac{d[2B]}{dt}=k_3[A_2],$$

a po wstawieniu z równania równowagi

$$[A_2]=k^1[A]^2,$$

ostatecznie:

$$\frac{d[2B]}{dt}=\frac{dx}{dt}=k_3k^1[A]^2=k_2(a-x)^2 \ldots\ldots \quad (51)$$

Podobnie dla typu *czwartego* autokatalizy ujemnej, powodowanej substratem reakcji, którego szybkość wyraża się równaniem

$$\frac{dx}{dt}=k_2\frac{(a-x)}{\sqrt{(a-x)}}=k_2\sqrt{(a-x)} \ldots\ldots\ldots \quad (52)$$

przyjmujemy istnienie reakcyj współczesnych:

(I) rk. pierwotnej $A_2 \Longrightarrow 2B$ z szybkością $v_1=o$
(II) rk. równowagi $A_2 \rightleftharpoons 2A$ „ $v_2=\infty$
(III) rk. następczej $A \Longrightarrow B$ „ $v_3=c$,

Stąd szybkość rk. następczej wyrazi się równaniem:

$$\frac{d[B]}{dt}=k_3[A] \ldots\ldots\ldots \quad (53)$$

a po wstawieniu z równania równowagi

$$[A]=k^1\sqrt{[A_2]}$$

równaniem

$$\frac{d[B]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_3 k^1 \sqrt{[A_2]} = k_2 \sqrt{(a-x)} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (54)$$

Dla typu *piątego* autokatalizy dodatniej powodowanej jednocześnie produktem i substratem reakcji, którego szybkość wyraża się równaniem

$$\frac{dx}{dt} = k_2 x (a-x)^2 \quad \ldots\ldots\ldots \quad (55)$$

zakładamy współistnienie reakcyj następujących:

(I) rk. pierwotnej $A \Longrightarrow B$ z szybkością $v_1 = o$
(II) rk. równowagi $2A + B \rightleftharpoons A_2B$ „ $v_2 = \infty$
(III) rk. następczej $A_2B \Longrightarrow 3B$ „ $v_3 = c$

Stąd na szybkość rk. następczej otrzymamy

$$\frac{d[3B]}{dt} = k_3 [A_2B],$$

że jednak $[A_2B] = k^1 [A]^2 [B]$

przeto ostatecznie

$$\frac{d[3B]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_3 . k^1 [B] [A]^2 = k_2 x (a-x)^2 \quad \ldots\ldots \quad (56)$$

Następnie dla *szóstego* typu autokatalizy dodatniej przez produkt reakcji oraz jednoczesnej ujemnej przez substrat reakcji, której szybkość wyraża się równaniem

$$\frac{dx}{dt} = k_2 \frac{x}{(a-x)} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (57)$$

przyjmujemy występowanie następujących reakcyj współbieżnych:

(I) rk. pierwotnej $A \Longrightarrow B_2$ z szybkością $v_1 = o$
(II) rk. równowagi $B_2 \rightleftharpoons A + C$ „ $v_2 = \infty$
(III) rk. następczej $C \Longrightarrow B_2$ „ $v_3 = c$

Na szybkość rk. następczej otrzymamy zatem

$$\frac{d[B_2]}{dt} = k_3 [C] \quad \ldots\ldots\ldots \quad (58)$$

a po uwzględnieniu, że

$$[C] = k^1 \frac{[B_2]}{[A]}$$

$$\frac{d[B_2]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_3 . k^1 \frac{[B_2]}{[A]} = k_2 \frac{x}{(a-x)} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (59)$$

Dalej dla typu *siódmego* autokatalizy ujemnej przez produkt reakcji oraz dodatniej przez substrat reakcji, której szybkość odpowiada równaniu

$$\frac{dx}{dt} = k_2 \frac{(a-x)^2}{x} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (60)$$

zakładamy współistnienie procesów następujących:

(I) rk. pierwotnej $A \Longrightarrow B$ z szybkością $v_1 = o$
(II) rk. równowagi $2A \rightleftharpoons B+C$ „ $v_2 = \infty$
(III) rk. następczej $C \Longrightarrow B$ „ $v_3 = c$

Stąd otrzymuje się na szybkość rk. następczej:

$$\frac{d[B]}{dt} = k_3[c] \quad \ldots\ldots\ldots \quad (61)$$

a po wstawieniu z równania równowagi

$$[C] = k^1 \frac{[A]^2}{[B]},$$

ostatecznie

$$\frac{d[B]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_3 . k^1 \frac{[A]^2}{[B]} = k_2 \frac{(a-x)^2}{x} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (62)$$

Wreszcie dla ostatniego, *ósmego* typu autokatalizy ujemnej powodowanej jednocześnie przez produkt i substrat reakcji, której szybkość w pewnych razach wyraża się równaniem

$$\frac{dx}{dt} = k_2 . \frac{1}{x(a-x)} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (63)$$

musimy przyjąć współistnienie aż czterech reakcyj poszczególnych:

(I) rk. pierwotnej $A \Longrightarrow 2B$ z szybkością $v_1 = o$
(II) rk. równowagi $A \rightleftharpoons B+C$ „ $v_2 = \infty$
(III) rk. równowagi $C \rightleftharpoons 2A+D$ „ $v_3 = \infty$
(IV) rk. następczej $D \Longrightarrow B$ „ $v_4 = c$

Stąd na szybkość rk. następczej otrzymamy

$$\frac{d[B]}{dt} = k_3[D] \quad \ldots\ldots\ldots \quad (64)$$

a po wstawieniu z reakcji równowagi wartości na

$$[D] = k^1 \frac{[C]}{[A]^2} \quad \text{oraz} \quad [C] = k^{11} \frac{[A]}{[B]}$$

ostatecznie

$$\frac{d[B]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_3 . k^1 . k^{11} . \frac{1}{[B][A]} = k_2 . \frac{1}{x(a-x)} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (65)$$

Z powyższych rozważań abstrakcyjnych wynika bezpośrednio, że wewnętrzny mechanizm drobinowy wszystkich typów działań autokatalitycznych daje się całkowicie wytłumaczyć zapomocą bardzo prostych założeń o występowaniu w tych działaniach pewnych stanów równowagi przejściowej, równowagi wytwarzającej się bądź to pomiędzy produktem reakcji a pewnym produktem pośrednim, bądź też pomiędzy substratem reakcji a owym produktem pośrednim. W ten sposób nawet najbardziej dziwaczne typy równań szybkości reakcyj autokatalitycznych, jak n. p.

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_2}{x} \quad \text{lub} \quad \frac{dx}{dt} = \frac{k_2}{x(a-x)}, \ldots\ldots\ldots \quad (66)$$

równania na pozór całkiem sprzeczne z prawem działania mas, tą zasadniczą podwaliną całej kinetyki chemicznej, podporządkowują się całkowicie owemu prawu.

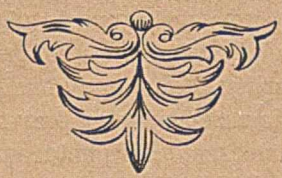
Wiadomo powszechnie, że samorzutne reakcje chemiczne, reakcje nie zakłócane ani wpływami katalitycznemi ani też wpływami autokatalitycznemi, mogą przebiegać w czasie z bardzo rożnemi szybkościami, poczynając od szybkości niewymiernie małych, po przez szybkości uchwytne, aż do szybkości niezmiernie wielkich, nie dających się zmierzyć nawet za pomocą najczulszych przyrządów regestrujących. I tak wszelkie procesy chemiczne, zachodzące w środowiskach stałych, wymagają dla swego dokonania niezmiernie długich okresów czasu, wynoszących niekiedy setki miljonów lat. Natomiast procesy przebiegające pomiędzy związkami organicznemi, procesy z któremi codziennie mamy do czynienia w preparatyce organicznej, zachodzą na ogół nienazbyt wolno, ale również i nienazbyt szybko. Wreszcie wszelkie reakcje jonowe, zachodzące w roztworach wodnych, dokonywują się z szybkościami niezmiernie wielkiemi, wprost nieuchwytnemi.

Jeśli przeto jakakolwiek samorzutna powolna reakcja chemiczna zostanie pośrednio skierowana na drogę jonową, to przez to samo tempo jej przebiegu w czasie będzie znakomicie przyśpieszone. Owa pośrednia droga jonowa może być drogą bądź katalityczną, bądź też autokatalityczną. W pierwszym przypadku mechanizm kinetyczny danej reakcji pozostanie na pozór tym samym, podczas gdy w drugim przypadku ulegnie on zasadniczej zmianie, uwidoczniającej się w zmianie zależ-

ności funkcjonalnej szybkości od stężenia substancyj reagujących, względnie od stężenia produktów reakcji.

Każde stwierdzenie takich wpływów autokatalitycznych stanowi bardzo cenną zdobycz dla chemji, bowiem wskazuje ono, że w danym procesie wchodzą w grę stany równowag przejściowych, których rozpoznanie i zbadanie może rzucić całkiem nowe światło nietylko na wewnętrzny mechanizm badanego procesu, ale również i na subtelności chemiczne substancyj, przyjmujących czynny udział w owym procesie.

Streszczając ostateczne wyniki moich badań nad kinetyką reakcji autokatalitycznych, dochodzę do wniosku, że naczelnem prawem wszelkich działań chemicznych pozostaje i nadal Berthelet'owskie prawo działania mas, z tem wszakże uzupełnieniem, że szybkość procesów jednokierunkowych jest na ogół zależna nie tylko od stężeń substancyj reagujących, lecz również i od stężeń produktów owych procesów.



Kazimierz Smoleński.

Badania nad związkami pektynowemi.

WSTĘP.

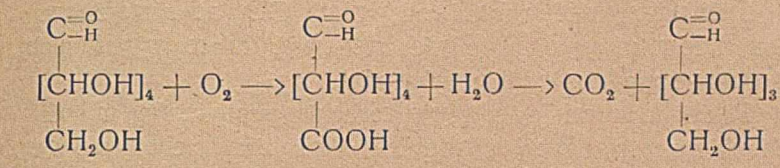
Wykrycie przez nas w buraku cukrowym glukuronidu kwasu żywicowego [1]), a więc związku z grupy t. zw. sprzężonych kwasów glukuronowych, których występowanie znane było przed naszą pracą jedynie w organizmach zwierzęcych, popchnęło nas do zastanowienia się nad rolą, jaką związki kwasu glukonowego odgrywają w organizmach roślinnych.

W r. 1911 w odczycie, wygłoszonym na Zjeździe Chemików w Petersburgu [2]), wyraziliśmy poraz pierwszy przypuszczenie o domniemanej roli związków glukuronidowych w roślinach. Mianowicie doszliśmy do przekonania, że kwas glukuronowy jest produktem przejściowym przy tworzeniu się pentoz z heksoz. Pogląd na tworzenie się pentozanów, jako produktów *wtórnych*, przy rozkładzie heksozanów, podzielało już dawniej wielu autorów, pracujących nad wyjaśnieniem fizjologicznej roli pentozanów w roślinach. Nie umiano jednak wskazać etapów przejściowych dla tej reakcji; mówiono, conajwyżej, że pentozy powstają z heksoz wskutek utleniania tych ostatnich i następnego odczepienia utlenionej grupy. Zdaniem naszem produktem przejściowym przy tej reakcji jest kwas glukuronowy. Wyobrażamy więc sobie np. powstawanie l-ksylozy z d-glukozy w sposób następujący:

---

[1]) K. Smoleński, Z. physiol. Chem., 71, 266 (1911); Gazeta Cukrownicza, 36, 45 (1911) i (1913); Roczniki Chemji, 1, 382, (1921).

[2]) „Dniewnik II Mendelejewskaho Sjezda", str. 45 (1911).



d-glukoza kwas d-glukuronowy l-ksyloza
(heksoza) (kwas heksuronowy) (pentoza)

Reakcja utlenienia d-glukozy na kwas glukuronowy nie daje się urzeczywistnić przez bezpośrednie utlenianie d-glukozy: tworzy się wtedy kwas d-glukonowy wskutek utlenienia grupy aldehydowej. Jeżeli jednak obronimy grupę aldehydową przez związanie jej z odpowiednią resztą innego związku, a więc weźmiemy do utleniania glukozydy lub odpowiednie wielocukrowce (np. glukozyd kwasu żywicowego, metyloglukozyd, sacharozę, rafinozę), wtedy utlenieniu ulegnie pierwszorzędowa grupa alkoholowa i powstaną odpowiednie glukuronidy. Przez specjalne badanie [3]) udowodniliśmy, że z metyloglukozydu przez utlenianie bromem lub nadtlenkiem wodoru otrzymać można z dobrą wydajnością metyloglukuronid.

Co do reakcji odczepienia CO_2 od kwasu glukuronowego i utworzenia w ten sposób pentozy, to nie wątpiliśmy, że reakcja ta zachodzić może w roślinach, skoro z łatwością zachodzi *in vitro*, wiadomo jest bowiem oddawna, że np. przez ogrzewanie kwasu glukuronowego z kwasem solnym tworzy się, tak samo jak z pentoz — furfurol, a obok niego (ilościowo) CO_2. Na reakcji tej oparta jest metoda oznaczania pentoz obok kwasu glukuronowego [4]). Reakcję tę w ten sposób najłatwiej wytłumaczyć sobie możemy, że przez oderwanie, pod działaniem ogrzewania z kwasem solnym, CO_2 od kwasu glukuronowego tworzy się z niego przejściowo pentoza, która przez ogrzewanie z kwasem solnym zamienia się na furfurol. Wiedzieliśmy też z pracy Salkowskiego [5]), że kwas glukuronowy pod wpływem bakteryj gnilnych, odczepiających CO_2, przechodzi w pentozę (ksylozę).

---

3) K. Smoleński, Roczniki Chemji, zeszyt bieżący.

4) Lefévre i Tollens, Biochemische Arbeitsmethoden, II, 139.

5) E. Salkowski i Neuberg, Z. physiol. Chem., 36, 261 (1902) i 37, 464 (1903).

Utlenianie glukozydów i odrywanie CO_2 od utworzonych glukuronidów mogą niewątpliwie zachodzić także w roślinach pod wpływem odpowiednich enzymów.

Takie pojmowanie sprawy tworzenia pentozanów w roślinach skierowało naszą uwagę na związki pektynowe, zawarte w znacznych ilościach w miąższu owoców i korzeni rozmaitych roślin, np. w miąższu buraka.

Badania dawniej wykonane nad temi związkami prowadziły do wniosku, że zawierają one znaczną ilość pentozanów, dających przez hydrolizę pentozy (głównie arabinozę). Wiadomo też było, że przez hydrolizę dają one, oprócz cukrów prostych, produkty o charakterze kwasowym, bliżej zresztą przez nikogo nie zbadane; prócz tego, ponieważ przez utlenienie dają one znaczną ilość kwasu śluzowego, wnioskowano o obecności w nich galaktozy. Wiedziano również, że związki pektynowe tem się głównie różnią od zwykłych wielocukrowców, np. od skrobi, że obok zwykłych grup węglowodanowych zawierają grupy o charakterze kwasowym, co uwidacznia się w wyraźnie kwasowym charakterze produktów przejściowych, otrzymywanych przy hydrolizie (kwasy pektynowe), i zostało poparte przez analizę elementarną, która wykazywała wyraźnie wyższy stosunek $O:H$ niż w zwykłych wielocukrowcach, np. 9:1 zamiast 8:1.

Znane te fakty, w związku z wykryciem przez nas glukuronidu kwasu żywicowego w buraku oraz w związku z wyżej wyłuszczoną koncepcją co do powstawania pentoz z heksoz, doprowadziły nas, narazie drogą czysto spekulacyjną, do wniosku, że *substancje pektynowe mogą zawierać grupy glukuronidowe*. Do sprawdzenia tego wniosku posłużył nam preparat kwasu pektynowego, otrzymany przez nas z soku dyfuzyjnego w r. 1903 w Cukrowni Sumsko-Stepanowieckiej (gdzie otrzymaliśmy też po raz pierwszy glukuronid kwasu żywicowego). Preparat ten poddaliśmy starannemu oczyszczeniu w celu usunięcia z niego możliwej domieszki glukuronidu kwasu żywicowego; w tym celu gotowaliśmy go ze spirytusem, po odcedzeniu ogrzewaliśmy go z rozcieńczonym kwasem solnym i strącaliśmy go z roztworu spirytusem, poczem poddaliśmy go powtórnemu ogrzewaniu ze spirytusem, odcedzeniu i przemyciu spirytusem i eterem. Otrzymany w ten sposób preparat,

dający zwykłe reakcje na kwasy pektynowe, pozatem ku wielkiej naszej radości, dał bardzo intensywną i czystą reakcję Tollens'a z naftorezorcyną, na kwas glukuronowy.

Pozwoliło nam to w r. 1902 w odczytach, wygłoszonych przez nas na „Akademickich Kursach Cukrowniczych" w Warszawie [6]), wypowiedzieć wyżej wskazane przypuszczenie o budowie związków pektynowych i tworzeniu się pentozanów w roślinach. Ponieważ praca nasza ogłoszona była drukiem tylko po polsku (i rosyjsku) w czasopismach specjalnych cukrowniczych, przez chemików mało znanych, nie trafiła do „Centralblatt'ów" i t. d. (tembardziej, że ogłoszona była drukiem na krótki czas przed wojną) i pozostała nieznaną szerszemu ogółowi chemików zagranicą.

To też Suarez [7]), który w r. 1917 opisał pracę wykazującą, że przez hydrolizę związków pektynowych z owocu cytryny otrzymał kwas d-glukuronowy, miał prawo uważać się za pierwszego, który rzucił nowe światło na budowę związków pektynowych.

Przez notatkę niniejszą chcemy zwrócić uwagę, przynajmniej polskich chemików, że skromna ta zasługa przypada w udziale przedewszystkiem przedstawicielowi polskiej nauki, który już w r. 1912 wskazał na obecność grupy kwasu glukuronowego w substancji pektynowej buraka.

Między r. 1913 a 1918 następuje, z powodu wypadków wielkiej wojny, przerwa w badaniach naszych nad niecukrami buraka cukrowego; wracamy do związków pektynowych dopiero w połowie r. 1918. W międzyczasie tym ukazuje się w literaturze Zachodnio-Europejskiej kilka cennych prac dotyczących związków pektynowych (np. wspomniana praca Suarez'a i kilka innych, o których mowa będzie dalej); pozostają one jednak (jak i cały dorobek naukowy Europejski czasu wojny) dla nas, odciętych od świata w Petersburgu, zupełnie nieznanemi, pracowaliśmy więc w r. 1918-19 r. w Petersburgu i przez czas jakiś w Warszawie (aż do wiosny r. 1920), wychodząc

---

[6]) K. Smoleński. O niecukrach buraka, Gazeta Cukrown. (1913) porówn. także Gaz. Cukrown. T. *52*, 201 (1920).

[7]) M. L. Suarez, Chem. Ztg. 41, 87 (1917).

tylko z tych danych o związkach pektynowych, które ogłoszone były drukiem przed r. 1913—14.

CZĘŚĆ I

opracowana wspólnie z p. Eugenją Smoleńską.

Rozpoczynając w połowie r. 1918 studja nasze nad związkami pektynowemi buraka, mieliśmy na myśli przedewszystkiem opracowanie metody otrzymywania czystych i możliwie mało zmienionych związków pektynowych, oraz otrzymania z nich (przez hydrolizę) kwasu glukuronowego w substancji. Z natury okoliczności, wśród których praca była prowadzona, wynikło, że do celu tego dołączył się inny, bardziej praktyczny, technologiczny, mianowicie opracowanie sposobu otrzymywania z wysłodków buraczanych *kleju*, któryby mógł zastąpić np. gumę arabską.

Okoliczność ta zresztą nietylko nie przeszkodziła nam w pracy, lecz raczej dopomogła. Pierwsza część naszego zadania teoretycznego — otrzymanie czystej, możliwie mało zmienionej, w porównaniu z pierwotną zawartą w buraku, substancji pektynowej, z jednej, a otrzymanie kleju o możliwie wysokiej sile klejącej, z drugiej strony, — okazały się, jak to łatwo można było przewidzieć, zadaniem identycznem: im mniejszym zmianom ulegnie substancja pektynowa w czasie otrzymywania jej z buraka, tem bardziej złożoną będzie posiadała cząsteczkę, tem wybitniej będą w niej zaznaczone własności koloidalne, tem większą będzie jej lepkość i siła klejąca. Tak rozumowaliśmy à priori i rzeczywistość potwierdziła, jak to zobaczymy dalej, nasze założenia.

Zanim przejdziemy do opisu naszych doświadczeń, wykonanych w Petersburgu w pracowni Instytutu Technologicznego, w drugiej połowie r. 1918, podamy krótki zarys chemji związków pektynowych aż do r. 1913—14, czyli znany nam w chwili rozpoczęcia naszych badań.

1. Stan chemji związków pektynowych przed r. 1913—14.

W zarysie swoim uwzględnimy tylko najważniejsze prace i podamy tylko ogólne ich wyniki. Czytelnika, szukającego bardziej szczegółowych danych, odsyłamy np. do następujących obszerniejszych zestawień: 1) w dziele A. Rümpler'a — Die Nichtzuckerstoffe der Zuckerrübe, str. 148 i nast.; 2) E. Abderhalden, Biochemisches Handlexicon, II B., str. 80 i nast. [8]).

Zauważyć jeszcze musimy, że wyciągnięcie z dawniejszej (do r. 1913) literatury trafnych ogólnych wniosków jest rzeczą prawie niemożliwą. Nie jest to naszem tylko osobistem zdaniem. Rümpler powiada: „Każdy chemik, który dotykał się później tych substancyj, mógł być zgóry przekonany, że otrzyma inne rezultaty, aniżeli jego poprzednik, i tak pozostało pod wielu względami aż do dnia dzisiejszego".

Wilhelmj [9]) powiada: „Trudno sobie wyobrazić, ażeby ktokolwiek potrafił urobić sobie określony sąd z ogłoszonych dotychczas badań. Studjowanie literatury, dotyczącej związków pektynowych, wprowadzić może raczej w błąd, aniżeli sprawę wyjaśnić".

Sprzeczności, zachodzące pomiędzy rezultatami badań poszczególnych autorów, usprawiedliwione być mogą przez to, że substancje pektynowe są związkami o wielkiej i bardzo złożonej cząsteczce i wybitnie zaznaczonych własnościach koloidalnych. Podobne są w tym względzie do złożonych wielocukrowców, lub do ciał białkowych. Co gorsza, ulegają łatwo przemianom pod wpływem rozmaitych czynników, np. pod wpływem słabych nawet roztworów kwasów, lub alkaljów, szczególniej przy ogrzewaniu, a nawet przy ogrzewaniu z czystą wodą, ulegają również działaniu enzymów.

W pierwotnym materjale roślinnym zawarte są przeważnie w postaci nierozpuszczalnej, co utrudnia ich otrzymywanie w niezmienionym stanie; w rozmaitych roślinach, a nawet

---

[8]) W dziełach tych podana jest szczegółowa literatura przedmiotu; pozwalamy sobie wobec tego nie podawać poszczególnych w tym względzie wskazówek.

[9]) A. Wilhelmj, Z. Vor. Zucker-Ind., *59*, 895 (1909).

w jednym i tym samym materjale skład ich jest już w pierwotnej postaci zmienny. Nic też dziwnego, że otrzymanie z tego czy innego materjału roślinnego mniej więcej chociażby czystych indywidualnych związków o stałym składzie i budowie jest rzeczą prawie niemożliwą, a w każdym razie bardzo uciążliwą. Tą trudnością otrzymania dostatecznie określonych i czystych preparatów tłumaczy się głównie niemożność, aż do ostatnich czasów, nawet przybliżonego ustalenia składu, a tem bardziej budowy związków pektynowych.

Pierwszy Payen zwrócił uwagę na „galaretowatą" substancję, wypadającą z soku buraczanego, a Braconnot (w r. 1824) otrzymał z wodnych wyciągów mięsistych owoców i korzeni śluzowatą, nierozpuszczalną w alkoholu, substancję, którą nazwał *pektyną;* tłumaczył jej powstawanie przez działanie organicznych kwasów soku komórkowego na pierwotną nierozpuszczalną substancję, zawartą w niedojrzałych owocach, którą nazwał *pektozą.*

Frémy (1840—1848 r.) był pierwszym, który zajął się zbadaniem związków pektynowych pod względem chemicznym. Badania jego uzupełnione zostały przez Chodnew'a i in.

Frémy i Chodnew otrzymali cały szereg produktów przemiany pierwotnej *pektozy*; przez wyciąganie wodą i strącanie alkoholem otrzymali *pektynę,* która według nich jest substancją obojętną i nie strąca się octanem ołowiu. Przez długotrwałe ogrzewanie z wodą pektyny — *parapektynę,* strącalną octanem ołowiu. Przez gotowanie pektyny lub parapektyny z rozcieńczonemi kwasami otrzymują *metapektynę,* która posiada już słabo kwasowe własności.

W dalszej pracy Frémy wykrył enzym, *pektazę,* zawarty w wielu korzeniach (marchwi, buraka) i owocach, pod wpływem którego roztwór pektyny ścina się na galaretę. Otrzymany w ten sposób produkt nazywa kwasem *pektozynowym;* jest on nierozpuszczalny w wodzie. Otrzymać go można także przez działanie na pektynę zimnych, bardzo rozcieńczonych, roztworów *NaOH, KOH,* NH_3 lub węglanów alkalicznych; w gorącej wodzie rozpuszcza się, przechodząc w kwas *pektynowy.* Ten ostatni kwas może być otrzymany także wprost z materjału roślinnego, np. przez krótkotrwałe gotowanie miąższu buraczanego z rozcieńczonym roztworem *KOH,* strącenie przesączu

kwasem solnym i t. d. Z kwasu pektynowego, nierozpuszczalnego w wodzie, przez gotowanie z wodą tworzy się kwas *parapektynowy*, w wodzie rozpuszczalny, posiadający silnie kwasowy charakter, dający rozpuszczalne sole alkaliczne. Nareszcie przez gotowanie kwasu *parapektynowego* czy innych związków pektynowych z nadmiarem alkaljów, powstaje *kwas metapektynowy*. Nie podajemy tu analiz i wzorów Frémy i Chodnewa, zauważymy tylko, że otrzymywali oni stale stosunek O:H większy od 8:1 (ok. 9,0), na co zwrócił uwagę Frémy, dopatrując się w tem różnicy z substancjami śluzowemi, dla których stosunek ten równa się 8:1.

Sprawy składu i budowy związków pektynowych Frémy i Chodnew nie dotykają w swoich badaniach prawie zupełnie. Jeżeli przypomnimy sobie, jak mało jeszcze wiedziano o węglowodanach i ich pochodnych, w czasie kiedy pracowali wspomniani badacze, to nie będziemy się wcale dziwili ich opieszałości w tym względzie. Natomiast podstawowe własności, fizyczne i chemiczne, związków pektynowych nie uszły ich uwagi. Frémy wielokrotnie zwraca uwagę na „galaretowaty stan" (dziś byśmy rzekli „koloidalny") w jakim znajdują się związki pektynowe, które proponuje nawet nazwać „galaretowatemi ciałami roślin". Własności kwasowe produktów odbudowy związków pektynowych, szczególniej dalej posuniętej, również wyraźnie są podkreślane przez Frémy i Chodnew'a. Frémy na zasadzie kwasowości dzieli nawet związki pektynowe na dwie klasy.

Czytając dziś jeszcze prace Frémy i Chodnew'a, należy je uznać za niezmiernie ważne dla chemji związków pektynowych i prawidłowo wyjaśniające podstawowe ich własności: sposoby otrzymywania związków pektynowych, skład ich elementarny, działanie na nie słabych kwasów i alkaljów, własności enzymatyczne pektazy i t. d.; do tych wszystkich spraw nie wiele dorzucili późniejsi badacze aż do ostatnich prawie czasów.

Następnym badaczem, który znacznie posunął naprzód sprawę związków pektynowych, był Scheibler, który w latach 1868 — 1880 ogłosił szereg prac dotyczących tej kwestji.

Scheibler zajął się głównie zbadaniem produktu względnie dalekiej odbudowy związków pektynowych, odpowia-

dającego kwasowi metapektynowemu Frémy'ego. Nazwał ten kwas *arabinowym*, chcąc przez to zaznaczyć wykrytą przez siebie bliskość tego związku do kwasu arabinowego, otrzymanego z gummi arabicum, z gumy wiśniowej, śliwowej i t. d.

Otrzymuje Scheibler swój kwas arabinowy z miąższu buraczanego przez gotowanie z mlekiem wapiennem i t. d. Staranne oczyszczenie preparatu doprowadziło do otrzymania z różnych surowców (z różnych buraków, z gumy arabskiej) produktów o jednakowym składzie elementarnym, z którego Scheibler wyprowadził wzór $C_{12}H_{22}O_{11}$. Substancja posiada wyraźnie kwasowe właściwości, oraz wybitnie zaznaczone własności koloidalne. Skręcalność właściwą dla kwasu arabinowego z buraka znalazł Scheibler lewą $i = -98{,}5°$. Kwas arabinowy z gumy arabskiej posiada rozmaitą skręcalność, niekiedy prawą, niekiedy lewą. Zresztą później Scheibler znalazł, że w niektórych latach kwas arabinowy z buraka bywa także prawoskrętny. Największą zasługą Scheibler'a jest zbadanie produktów całkowitej kwasowej hydrolizy kwasu arabinowego.

Wśród produktów hydrolizy wykrył Scheibler znaczną ilość nowego (wtedy) cukru, który nazwał *arabinozą*; otrzymywał go z kwasu arabinowego z buraka i z gumy arabskiej. Zauważył też wśród produktów hydrolizy obecność *kwasu organicznego*, którego jednak bliżej nie badał. Zwrócił też uwagę na obecność w syropie po krystalizacji arabinozy cukru, zdolnego do fermentacji (drożdżowej) i dającego przez utlenienie kwasem azotowym — kwas śluzowy, a więc na obecność *galaktozy*. Jako podstawową substancję, z której tworzy się kwas arabinowy, uważa Scheibler *arabin*, zawarty w znacznej ilości w gumie arabskiej etc.; w miąższu buraczanym, przypuszcza Scheibler obecność podobnego związku, który zowie *metaarabinem*.

Rzuciły więc prace Scheibler'a po raz pierwszy światło na budowę, a przynajmniej skład związków pektynowych, jako węglowodanów złożonych, w skład których wchodzą arabinoza i galaktoza. Zauważyć tu zresztą trzeba, że badany przez Scheibler'a kwas arabinowy był produktem względnie już dalekiej odbudowy pierwotnej substancji pektynowej.

Sprawa prawo i lewo-skrętnego kwasu arabinowego, które Scheibler uważał za optyczne antypody, inaczej przedstawia się w świetle badań późniejszych. Herzfeld wykazał, że prawo-skrętny kwas arabinowy daje przy utlenianiu dużo kwasu śluzowego, np. 41,7%, a przez destylację z kwasem solnym niewiele furfurolu, np. 5,9%, składa się więc głównie z galaktozy; lewo-skrętny zaś daje małe ilości kwasu śluzowego np. 11,5%, a znaczne furfurolu, np. 15,3%, — składa się więc głównie z arabinozy. Są to więc w gruncie rzeczy dwie różne substancje.

Z późniejszych prac, dotyczących poznania składu i budowy związków pektynowych, warto odnotować jeszcze prace Tromp de Haas'a i Tollens'a. Badając pektyny z rozmaitych owoców i roślin, doszli oni do wniosku, że stosunek $H:O = 1:8$, za wyjątkiem pektyny z buraka, dla której znaleźli stosunek 1 : 9.

Zaliczając na zasadzie stosunku H : O = 1 : 8 związki pektynowe do klasy węglowodanów złożonych, Tollens, licząc się z kwaśnemi produktami odbudowy, przypuszcza istnienie w cząsteczce substancji pektynowej kilku grup $-COOH$, na miejscu grup $-C{=O \atop -H}$ lub $-CH_2OH$ cząsteczki węglowodanowej, np., na 9 grup $C_6H_{10}O_5$ jednej grupy $C_6H_{10}O_6$, odpowiadającej może kwasowi glukonowemu $C_6H_{12}O_7 - H_2O$.

Według Tollens'a związki pektynowe są obojętnemi laktonami lub estrami związków typu węglowodanów, zbliżonych do glukozydo-kwasów, a przez działanie rozcieńczonych alkaljów dają z łatwością sole odpowiednich kwasów. Zależnie od liczby i indywidualności związanych grup węglowodanowych, powinny pektyny wykazywać rozmaite własności, a przez hydrolizę dawać rozmaite rodzaje lub rozmaite ilości cukrów. Tak też jest w rzeczywistości. Zaznacza się to także w działaniu rozmaitych enzymów na rozmaite związki pektynowe. Dla związków pektynowych można przyjąć to samo przypuszczenie, które O'Sullivan uczynił dla różnych rodzajów gum, uważając je za kombinację węglowodanów z kwasami zbliżonemi do węglowodanów. Kwas arabinowy posiada według Sullivan'a wzór $C_{89}H_{142}O_{74}$ i daje przy hydrolizie, obok

rozmaitych monoz, kwas $C_{23}H_{38}O_{22}$ (gedda-kwas). W kwasie arabinowym stosunek $H:O = 1:8{,}33$, w kwasie gedda — 1 : 9,26.

Pierwiastkowa pektyna, zawarta w roślinach, może dawać odczyn obojętny, ponieważ kwasowe grupy zawarte są w postaci laktonów lub estrów. Przy działaniu alkaljów zostają przedewszystkiem rozwiązane te bezwodnikowe wiązania i pektyny przechodzą do roztworu, jako sole kwasów pektynowych. Przez hydrolizę cząsteczka zostaje odbudowana z oderwaniem heksoz i pentoz, a obok nich mniejszej lub większej ilości kwasów, podobnych do tych, które studjowali O'Sullivan, Scheibler, jako kwas arabinowy. Związki pektynowe stoją więc (wciąż według Tollens'a) bardzo blisko do roślinnych śluzów i gum, ale mogą być rozpatrywane oddzielnie, jako roślinne *oksy-śluzy*.

Z innych prac, mających związek z substancjami pektynowemi buraka cukrowego, a więc z substancjami, które są głównym przedmiotem naszych osobistych badań, zasługują jeszcze na wskazanie następujące.

A. Wohl i K. Niessen określali ilość związków pektynowych, zawartą w burakach. Przez 30 godzinne ogrzewanie z wodą otrzymali w roztworze 33% suchej substancji miąższu; przy zastosowaniu bardzo rozcieńczonego kwasu szczawiowego po 4 godzinnem gotowaniu — 45%. W obydwu przypadkach przechodzi do roztworu naogół ta sama substancja. Przez hydrolizę daje ona arabinozę, a przez utlenienie kwasem azotowym — kwas śluzowy, w ilości dochodzącej do 13% na suchą substancję miąższu; wskazuje to na wysoką zawartość w pektynie związków grupy galaktozowej.

Badania Herzfeld'a, o których już było wspomniane wyżej, wykazały, że pektyna z buraka, a przynajmniej kwas parapektynowy, nie jest substancją jednolitą, lecz mieszaniną zmiennych ilości „arabanu" i „galaktanu". Arabanowy składnik skręca w lewo, resztka zaś, dająca kwas śluzowy, w prawo; im większa jest zawartość arabanu, tem silniejsza jest lewoskrętność pektyny i odwrotnie.

A. Wilhelmj zajmował się badaniem działania grzybków pleśniowych oraz działania wysokiej temperatury (do 200°) na związki pektynowe.

W pracy swej potrafił, między innemi, osiągnąć pewien podział na różne składniki surowej substancji pektynowej, otrzymanej przez łagodną hydrolizę; zapomocą wapna można strącić związki dające kwas śluzowy, nie strącone lewoskrętne substancje nie dają już kwasu śluzowego, a przez hydrolizę dają, jako ostateczny produkt, głównie l-arabinozę.

Dawniej jeszcze osiągnął Ullik podobny rozdział arabanu od pektyny. Przez frakcjonowane strącanie zapomocą soli z dodaniem zakwaszonego alkoholu otrzymał z miąższu buraczanego zupełnie obojętny araban z jednej strony, a z drugiej kwasowy składnik, w którym nagromadziły się ugrupowania dające kwas śluzowy.

Wreszcie dajemy jeszcze nieco danych, dotyczących podstawowych własności związków pektynowych, według badań różnych autorów.

Skręcalność właściwa związków pektynowych i produktów ich odbudowy.

$[\alpha]_D$ dla pektyn rozmaitego pochodzenia, według Bourquelot i Javillier:

Pektyna z goryczki $[\alpha]_D$ . . .	$= +82{,}3^\circ$
„ „ listków róży	$+127^\circ$
„ „ owoców dzikiej róży	$+165^\circ$
„ „ agrestu	$+194^\circ$
„ „ pigwy	$+188{,}2^\circ$

$[\alpha]_D$ dla kwasów pektynowych, według Ullik'a, waha się w granicach od $+186^\circ$ aż do $+300^\circ$; te które mają wyższą prawą skręcalność dają więcej kwasu śluzowego, pektyny zaś o niskiej skręcalności dają mało lub nie dają zupełnie kwasu śluzowego, a przy hydrolizie dają głównie lub wyłącznie arabinozę.

Produkty hydrolizy. Przez hydrolizę zapomocą rozcieńczonych kwasów związki pektynowe rozmaitego pochodzenia dają stale: 1) pentozy, najczęściej l-arabinozę (pektyna z buraka, rabarbaru, jabłek, renklod, goryczki, agrestu, pigwy i inn.), niekiedy — l-ksylozę (pektyna z pomarańczy) lub metylopentozy; 2) heksozy, zwykle d-galaktozę, niekiedy d-glukozę.

Tollens przez hydrolizę kwasu metapektynowego z wysłodków buraczanych otrzymał podobno *kwas arabonowy.*

Działanie enzymów. 1) *Pektaza,* zawarta np. w liściach koniczyny i lucerny, w młodej marchwi i t. d., wywołuje żelatynowanie roztworów pektyny. Obecność nawet śladów wolnych kwasów przeszkadza działaniu pektazy; najlepiej przejawia się jej działalność wobec niewielkich ilości ziem alkalicznych. Pektaza przeprowadza pektyny w kwasy pektynowe. 2) *Pektynazy* — enzymy hydrolizujące związki pektynowe, aż do cukrów redukujących; zawarte są np. w wyciągu słodowym; podobne enzymy muszą być wydzielane przez grzybki i bakterje (np. Granulobacter pectinovorum), biorące udział w procesie moczenia lnu, w istocie swojej polegającego na rozpuszczeniu przez hydrolizę związków pektynowych.

Własności koloidalne. Z roztworów wodnych pektyna może być strącona nietylko przez alkohol, lecz również przez octan ołowiu, roztwór soli rtęciowych, chlorek żelazowy, lub wysolona przez $MgSO_4$, $(NH_4)_2SO_4$ i t. d.

Na zakończenie musimy zauważyć, że nie można odnaleźć żadnej wyraźnie zakreślonej granicy między substancjami pektynowemi, a t. zw. *gumami,* (np. guma arabska) lub *śluzami* (np. tragant); w gumie arabskiej i w tragancie oddawna wykazywano obecność grup — *COOH.* Również niepewną jest granica między związkami pektynowemi a t. zw. *hemicelulozami.*

2. Otrzymywanie surowej substancji pektynowej z buraka.

Jako surowca do otrzymywania substancyj pektynowych używaliśmy, w braku świeżych buraków, t. zw. wysłodków buraczanych w postaci suszonej. Wysłodkami lub wytłokami nazywamy odpadek, otrzymywany przy wydostawaniu cukru z buraka w cukrowniach: burak, pokrajany w długie i cienkie kawałki (krajanka), zostaje przez ogrzewanie z wodą, pozbawiany cukru, pozostały miąższ nosi nazwę wysłodków. Suszone wysłodki, używane przez nas, były przygotowane przez studentów-praktykantów w cukrowniach, przez szybkie suszenie odprasowanych mokrych wysłodków w temperat. 90°-100°. Wysłodki suszone zawierają około 10-12% wody, w skład zaś suchej substancji obok 7-8% ciał białkowych i 5-6% popiołu wchodzą głównie węglowodany. Z węglowodanów zawierają wysłodki, obok pewnej ilości cukru, który nie został w nich wyługo-

wany (4-5%): celulozę, w ilości około 30%, oraz znaczne ilości, w sumie wynoszące do 60%, związków pektynowych, pentozanów i hemiceluloz.

Pierwsze nasze próby miały dać odpowiedź na następujące pytania: 1) jakich odczynników należy użyć do wyciągania substancji pektynowej wysłodków: wody czystej, roztworów alkalicznych czy też kwaśnych, 2) w jakich warunkach temperatury i czasu należy prowadzić wyciąganie, 3) jaka ilość związków pektynowych zostanie wyciągnięta i 4) jaka będzie ich zdolność klejąca. Ażeby mieć objektywne kryterjum do udzielenia odpowiedzi na ostatnie pytanie, stosowaliśmy stale określanie lepkości roztworów otrzymywanych substancyj. Musimy w tem miejscu podkreślić, że zastosowanie wiskozymetru do badania otrzymywanych surowych substancyj pektynowych, mające początkowo na celu sprawy techniczne, przyniosło nam znaczną korzyść również dla spraw teoretycznych, pozwalając przez określenie lepkości wnioskować o zmianach, którym ulegają substancje pektynowe. Sądzimy, że zastosowanie wiskozymetru byłoby bardzo na miejscu również przy badaniach, chemicznych nad innemi koloidami grupy emulsoidów.

Wiskozymetr stosowaliśmy, niestety, „indywidualny", o średnicy (w świetle) kapilary ok. 0,5 mm. (Zastosowanie prawdziwie włoskowatych rurek dla roztworów o tak znacznych lepkościach, jak roztwory substancyj pektynowych, jest rzeczą praktycznie niemożliwą z powodu wielkich ciśnień potrzebnych do przepchania ich przez te rurki w niezbyt długim czasie). Podawane więc przez nas lepkości nie mają wartości bezwzględnej, lecz tylko względną dla naszego wiskozymetru, nie mogą być też porównywane z danemi według innych indywidualnych wiskozymetrów, np. według znanego wiskozymetru Engler'a do określania lepkości smarów.

Z danych, zawartych w literaturze, nie mogliśmy otrzymać wyraźnej odpowiedzi na żadne z postawionych 4-ch pytań. Pozostawało wykonanie bezpośrednich prób.

Próba I — III wykonywano w następujący sposób: 10 gramów suszonych wysłodków zalewano w kolbce 250 cm.³ wody gorącej, ewentualnie z dodaniem odpowiednich odczynników, wstawiano do wrzącej łaźni wodnej na 3 godziny, następnie studzono i, w tych pierwszych doświadczeniach, zobojętniano (ługiem

lub kwasem) do reakcji mniej więcej obojętnej na fenolftaleinę (co było trudnem do dokładnego urzeczywistnienia wobec zabarwienia roztworów, obecności wysłodków i t. d.), poczem dopełniano gorącą wodą do kreski 500 cm.³, znów wstawiano do łaźni wodnej na $^1/_2$ — 1 godz. (w celu wyrównania stężenia substancyj rozpuszczonych, zawartych w komórkach wysłodków i w otaczającym roztworze), wtedy ochładzano, wypełniano dokładnie do kreski 500 cm.³ i cedzono przez płótno (cedzenia przez bibułę nie można było wykonać z powodu znacznej lepkości roztworów). Przesącz badano na lepkość w wiskozymetrze, a część określoną np. 100 cm.³ lub 200 cm.³, zagęszczano w płaskiej parowniczce na łaźni wodnej do sucha, pozostałość ważono i próbowano jej własności klejące.

Nr. 1. Ogrzewano z czystą wodą; w *Nr. 2* — dodano do wody, po zalaniu wysłodków, 2,5 cm.³ 10%-go kwasu siarkowego, czyli ogrzewano wysłodki z 0,1% roztworem H_2SO_4; w przeliczeniu na suszone wysłodki wyniesie to 2,5% H_2SO_4 (takie określenie ilości kwasu, — względem suszonych wysłodków, a nie względem wody, — jest, jak to wykażemy dalej, racjonalniejsze); w № 3 — dodano do wody 25 cm.³ 10%-go *NaOH* czyli ogrzewano z 1% roztworem *NaOH*.

Po skończonym ogrzewaniu wysłodki mocno napęczniały i dały przesącze — *Nr. 1 i 2* — jasny, *Nr. 3* — ciemno zabarwiony. Po odparowaniu przesączów, od *Nr. 1* pozostała nieznaczna ilość słabo-żółtawego osadu, w postaci szklistych, elastycznych suchych błonek, w ilości, po przeliczeniu na 100 gr. wysłodków, = 25%. Osad ten posiadał niezłe własności klejące (sklejano papier z papierem, papier ze szkłem, papier z drzewem). Z *Nr. 2* otrzymano podobną pozostałość, ale w ilości 50%, o znacznie lepszych własnościach klejących. Natomiast *Nr. 3* dał pozostałość bardzo ciemno zabarwioną, niewysychającą, mazistą, w ilości 55% (po odliczeniu Na_2SO_4); roztwór osadu posiadał zaledwie bardzo słabe własności klejące.

Lepkość przesączów:

№ 1 — 1,09 (stężenie — 0,5%)
№ 2 — 1,29 („ — 1,0%)
№ 3 — nie określano.

Próby IV, V i VI uzupełniają poprzednie. *Nr. 4* — był powtórzeniem *Nr. 2* i dał zbliżone rezultaty; *Nr. 5* — ogrze-

wano z 0,1%-wym roztworem *NaOH*. (*Nr. 3* — z 1,0% roztworem *NaOH*), ażeby się przekonać, jaki efekt dadzą słabsze roztwory ługu; *Nr. 6* — ogrzewano z wodą w 70° — 80°.

Nr. 5 dał około 55% kleju o brzydkim wyglądzie i o bardzo niskiej własności klejącej, podobnie jak i № 3.

Nr. 6 dał 12% ładnej substancji, o średniej własności klejącej.

Z tych pierwszych 6 prób wyciągnięto następujące wnioski: 1) że gotowanie z ługiem daje złe rezultaty, mianowicie głęboko zmienioną substancję pektynową o niskiej lepkości; 2) że gotowanie z czystą wodą daje małą wydajność substancji pektynowych i o niższej lepkości, aniżeli z kwasem; 3) że gotowanie z rozcieńczonym kwasem mineralnym np. z H_2SO_4 daje dużą wydajność suchej substancji pektynowej, prawdopodobnie odpowiadającą całkowitej jej zawartości w wysłodkach a przytem w postaci mało zmienionej, o czem świadczy wysoka lepkość i dobre własności klejące. Surowa substancja pektynowa, otrzymana w ten sposób (próby Nr. 2 i 4) wykazała lepkość w roztworze 4 gr./100 cm.³ nie wiele ustępującą gumie arabskiej:

Substancja pektynowa,	$\eta = 2{,}0$
Guma arabska	$\eta = 2{,}6$
Dekstryna	$\eta = 1{,}3$
Melas	$\eta = 1{,}06$

Próby: VII — VIII. Nr. 7 — ogrzewano wysłodki z czystą wodą w przeciągu 20 godz. otrzymano wydajność substancji pektynowej 37%, lepkość i zdolność klejącą niezłą, ale gorszą niż w *Nr. 2 i 4. Nr. 8* — powtórzono raz jeszcze doświadczenie z *NaOH*, w ilości 0,25% — otrzymano wyniki złe.

Próby: IX — XVI wykonane były w autoklawie: z czystą wodą, z roztworem kwasu 0,05% i 0,1%, w temperaturach 110° i 125°, przez 1, 2, 4 godziny. Poszczególnych cyfr w notatkach swoich nie posiadamy. Ogólny zaś wniosek wyciągnięto następujący: aczkolwiek ogrzewanie pod ciśnieniem pozwala skrócić czas ogrzewania, potrzebny do całkowitego wyciągnięcia substancyj pektynowych, pozwalając osiągnąć je nawet z czystą wodą w przeciągu 4 godz. w 125°, jednakże jakość substancyj (ich lepkość) naogół jest gorszą (szczególniej w 125°), aniżeli przy gotowaniu na łaźni wodnej. Pozatem prostota

i większa pewność w osiągnięciu równomiernych rezultatów, przemawiają także za gotowaniem pod zwykłem ciśnieniem.

Próby XVII — XXI miały na myśli ułatwienia techniczne w otrzymywaniu substancyj pektynowych i naśladowały metody otrzymywania dekstryn technicznych ze skrobi t. zw. „suchą" drogą. Wysłodki, zwilgotnione wodą, ewentualnie roztworem kwasu, poddawano działaniu wysokiej temperatury (120°, 140°), poczem wyciągano z nich gorącą wodą rozpuszczalne substancje pektynowe. Rezultat otrzymano ujemny, szczególniej co do jakości substancyj.

Dalsze doświadczenia postawiono, wychodząc z następujących założeń i rozważań.

Dodawanie ługu przy gotowaniu wysłodków daje substancje pektynowe o niskiej lepkości, prawdopodobnie wskutek hydrolizującego działania jonów *OH* na złożoną cząsteczkę kwasów pektynowych, przypuszczalnie na wiązanie—*COOR* o charakterze estrowym, na które jak wiadomo alkalja działają silnie hydrolizująco. Zapatrywanie takie zgadzało się z przypuszczeniem obecności w cząsteczce związków pektynowych grup glukuronidowych, których grupa karboksylowa—*COOH* powinna być związana z grupami alkoholowemi. Potwierdzał to przypuszczenie do pewnego stopnia zanik alkaliczności przy gotowaniu wysłodków z dodawaniem roztworu *NaOH* stopniowem, niewielkiemi porcjami, każdą następną dopiero po zaniku reakcji alkalicznej: alkaliczność znikała początkowo bardzo szybko, później coraz wolniej. [Porównaj w Części II ściślejsze doświadczenia nad „zmydlaniem" substancji pektynowej].

Wiemy pozatem, że sole silnych zasad (Na, K, Ca) ze słabemi (organicznemi) kwasami ulegają w roztworze wodnym hydrolitycznej dysocjacji z wytworzeniem pewnego (nieznacznego) stężenia jonów *OH*, posiada więc taki roztwór, choć w słabym stopniu, własności przyspieszania reakcyj hydrolitycznych, opartych na działaniu jonów *OH*. Można więc było przypisać lepsze rezultaty osiągane przez gotowanie wysłodków z dodaniem kwasu, niż przy gotowaniu z czystą wodą (szczególniej wyraźnie zaznaczało się to w doświadczeniach autoklawowych) rozkładowi zawartych w wysłodkach soli mocnych zasad ze słabemi organicznemi kwasami przez mocny kwas mineralny (np. H_2SO_4) z wytworzeniem nie ulegających hydro-

litycznej dysocjacji soli mocnego kwasu mineralnego, oraz wolnych kwasów organicznych. Sam proces przejścia związków pektynowych w stan rozpuszczalny i wylugowania ich z wysłodków zostaje też znacznie przyspieszony przez działanie dodanego kwasu. Gdyby te rozważania były słuszne, wtedy dla otrzymania możliwie mało zmienionej substancji pektynowej należałoby unikać obecności jonów *OH*, a więc „zobojętniać" (rozkładać) zawarte w wysłodkach sole kwasów organicznych; dla dopięcia tego celu ilość kwasu mineralnego powinna być taka, żeby nasycić zasady tych kwasów i uwolnić kwasy organiczne, lub (w celu przyspieszenia rozpuszczenia substancji pektynowej) nieco ponad tę ilość większą. Większy nadmiar mocnego kwasu mineralnego mógłby znów być szkodliwym przez hydrolizujące działanie jonów *H* na inne wiązania związków pektynowych, np. na zwykłe wiązania wielocukrowcowe między grupami aldehydową i alkoholową.

Punkt nasycenia zasad kwasów organicznych można rozpoznać przez użycie odpowiednich wskaźników, np. Kongo, który daje niebieskie zabarwienie dopiero przy dosyć wysokiem stężeniu jonów *H*, a więc praktycznie biorąc, wykazuje obecność zawartego w roztworze wolnego mocnego kwasu mineralnego.

Po sprawdzeniu reakcji otrzymanej po dodaniu 2,5% H_2SO_4 na 100 cz. suszonych wysłodków, czyli ilości kwasu, dodawanej np. w doświadczeniach № 2 i № 3, okazało się, że ilość ta mniej więcej odpowiada (wypadkowo!) otrzymaniu kwaśnej reakcji na Kongo, cokolwiek ją przewyższając.

Idąc dalej po drodze tych rozważań, doszliśmy do wniosku, że zobojętnianie za pomocą ługu roztworu substancyj pektynowych, otrzymywanych przez gotowanie wysłodków z rozcieńczonym roztworem kwasu mineralnego, szczególniej aż do reakcji alkalicznej na fenolftaleinę, jak to czyniono w pierwszych próbach, i następne ogrzewanie tego roztworu przez $^1/_2$ — 1 godz. w 100°, a dalej długotrwałe zagęszczanie tego roztworu aż do stanu suchości, musiały ujemnie wpływać na lepkość otrzymywanych substancyj pektynowych wskutek hydrolizującego działania jonów *OH*.

Próby XXII — XXIV miały na celu sprawdzenie tego ostatniego przypuszczenia. Przygotowano większą porcję wy-

ciągu substancyj pektynowych z wysłodków (z 40 gr.) przez ogrzewanie z 0,1% gr. H_2SO_4 (1 Lt.), przesączony wyciąg podzielono na szereg porcyj (po 50 cm³), określono ile trzeba użyć $^1/_2$ n. *NaOH* dla zobojętnienia wskazanej porcji wyciągu: a) na Kongo, b) na lakmus, c) na fenolftaleinę, i w szeregu wskazanych porcyj zobojętniono wyciąg na wskazane odczynniki, dodając ponad to, jeszcze 3 próby, zobojętnione ilościami ługu: d) pośrednią między Kongo i lakmusem, e) między lakmusem i fenolftaleiną i f) przewyższającą alkaliczny odczyn z fenolftaleiną. Dopełniono wszystkie próby do jednakowej objętości i określono lepkość zaraz po zobojętnieniu; była ona mniej więcej jednakowa dla wszystkich porcyj, wahając się w granicach 1,57—1,52. Dalej, ogrzewano te roztwory przez 1 godzinę na wrzącej łaźni wodnej; teraz poszczególne porcje wykazały już znaczne różnice; roztwór *a* najsłabiej zobojętniony (na Kongo) nic prawie nie stracił na lepkości, roztwór *f*, najbardziej alkaliczny — znacznie obniżył swą lepkość — do 1,28, inne zajęły stanowiska przejściowe, odpowiednio do stopnia alkaliczności. Po dalszem ogrzewaniu, w przeciągu 3-ch godzin, roztwór *a* i tym razem pozostał prawie bez zmiany, roztwór *f* zmniejszył swą lepkość do 1,12.

Wreszcie odparowano wszystkie roztwory na łaźni wodnej do sucha. Otrzymane osady różniły się między sobą znacznie już wyglądem zewnętrznym: porcja *a* dała prawie bezbarwne suche błyszczące elastyczne błonki, porcja zaś *f* ciemno zabarwiony, źle wysychający matowy osad. Różnice w lepkości okazały się bardzo znaczne: osad *a* — dał lepkość=6,5 (w roztworze 4 gr/100 cm³), a więc $2^1/_2$ raza większą niż guma arabska, osad *f* — zaledwie 1,8.

Wykonano też próbę, w której umyślnie przy wyciąganiu wysłodków wzięto kwasu (H_2SO_4) dwa razy więcej, niż wymagało zobojętnienie na Kongo. Wydajność kleju otrzymano dobrą; jakość średnią, (q = ∞ 3,0), gorszą, niż przy użyciu ilości odpowiedniej; substancję pektynową otrzymano ciemniejszą i mniej błyszczącą.

Wykonano również doświadczenie, w którem, stosując normalną ilość kwasu siarkowego do sł. kwaśnej reakcji na Kongo, dodano do wody pewną ilość octanu sodu, a więc zmniejszono w ten sposób stężanie jonów H (zanik reakcji kwaśnej na

Kongo). Rezultat otrzymano znacznie gorszy: wydajność i lepkość substancji pektynowej znacznie mniejszą.

Na mocy poczynionych doświadczeń obrano następującą drogę postępowania w celu otrzymywania z suszonych wysłodków buraczanych możliwie mało zmienionej surowej substancji pektynowej.

Do gorącej wody (1500 cm^3) wrzuca się wysłodki (100 gr.), mieszając i ogrzewając przez czas pewien (na wrzącej łaźni wodnej), poczem dodaje się porcjami, i wciąż mieszając, tyle rozcieńczonego, np. 10%-ego, kwasu siarkowego, póki nie otrzyma się wyraźnie niebieskiego zabarwienia papierka wskaźnikowego „Kongo". Teraz ogrzewa się mieszaninę we wrzącej łaźni wodnej przez 3—4 godz., po 1 godz. ogrzewania należy sprawdzić, czy reakcja pozostała kwaśna, w razie potrzeby dodać nieco kwasu. Poczem cedzi się przez płótno, wyciska pod prasą; osad odprasowany ogrzewa się jeszcze z $^1/_2$Lt. wody raz i drugi, cedząc i odprasowując. Połączone roztwory, po zobojętnieniu, za pomocą Na_2CO_3 lub NH_3, nadmiaru wolnego kwasu *mineralnego*, poddaje się zagęszczeniu przez odparowanie w dużych zupełnie płaskich parownicach porcelanowych na łaźni wodnej z zastosowaniem mechanicznego mieszania. Możliwie mocno zagęszczony roztwór w zupełnie cienkich warstwach, np. na tafelkach szklanych, suszy się w suszarce, z dobrym przewiewem, w temperaturze 30°—40°, przy końcu 40°—50°. Otrzymuje się substancję pektynową w postaci słabo zabarwionych przezroczystych, suchych lecz elastycznych błonek o błyszczącej powierzchni. Wydajność wynosi ok. 50% na wagę suszonych wysłodków.

Otrzymana suszona substancja posłużyła nam dalej do przygotowania oczyszczonej substancji pektynowej.

Surowa substancja pektynowa była też badana na przydatność do zastąpienia praktycznego różnych gatunków kleju. W porównaniu z gumą arabską, do której z własności swoich najbardziej jest zbliżoną, okazała się substancja pektynowa z wysłodków znacznie lepszą, dając lepkość (roztwory 4 gr./100 cm^3) = 6—6,5 zam. 2,5—3,0 dla gumy arabskiej, co zaznaczyło się też praktycznie w mniejszem stężeniu roztworów potrzebnych do różnego rodzaju klejenia, aniżeli dla gumy arabskiej. 15—20% roztwory substancji pektynowej kleiły

bardzo dobrze papier z papierem, z drzewem, z metalami, ze szkłem. Poczyniono też wtedy pierwsze próby klejenia drzewa (dykty), które, nadspodziewanie, dały zupełnie dobry rezultat. Substancja ta okazała się również przydatną do apretury tkanin, jako zagęszczenie przy drukowaniu tkanin i t. d.[11])

W części II niniejszej pracy będą opisane dalsze ulepszenia wprowadzone przez nas przy otrzymywaniu substancji pektynowej z buraka.

3. Oczyszczanie surowej substancji pektynowej z buraka.

Surowa substancja pektynowa, otrzymana według wyżej opisanego sposobu, oczyszczana była przez nas jak następuje: 15 — 20%-owy roztwór substancji pektynowej strącano 4 — 5-krotną ilością 95%-go alkoholu etylowego, dodając go stopniowo małemi ilościami i usilnie mieszając. W ten sposób udaje się strącić substancję pektynową w postaci drobno-ziarnistego „suchego" osadu, który z łatwością daje się odsączyć i przemyć na sączku Büchner'a pod próżnią. Otrzymany osad na powietrzu, zamiast wysychać, przyciąga wilgoć i rozpływa się. Jeśli jednak po przemyciu spirytusem przemyć jeszcze mieszaniną spirytusu i eteru, wreszcie samym eterem, i otrzymany rozsypujący się osad przenieść zaraz do eksykatora, to, susząc pod próżnią, ewentualnie przy słabem ogrzewaniu, udaje się otrzymać go w postaci prawie białego rozsypującego się proszku, który już teraz na powietrzu jest trwały. Otrzymaną w ten sposób substancję poddawaliśmy dalszemu oczyszczaniu przez gotowanie ze spirytusem i eterem, wreszcie przez długotrwałą dializę, ponowne strącenie spirytusem i t. d.

Otrzymana w ten sposób oczyszczona substancja pektynowa (w ilości około 50% od surowej) przedstawia biały lekki proszek, dający z wodą lepkie mętne roztwory. Lepkość roztworu 4*g*/100 cm.^{3} wynosi ok. *10!* W alkoholu, eterze i t. p. jest

---

[11]) Tak cenne własności substancji pektynowej z wysłodków buraczanych, jako kleju, przydatnego do zastosowań technicznych, zachęciły nas (po powrocie do Polski) do technicznego opracowania i udoskonalenia sposobów otrzymywania i zastosowania kleju z wysłodków buraczanych. Sposoby te są przedmiotem szeregu zgłoszeń patentowych (częściowo wydanych już patentów) na Polskę i inne kraje Europy.

nierozpuszczalna. Z roztworem *NaOH* daje charakterystyczne żółte zabarwienie i przy większem stężeniu ługu ścina się na galaretę. Po dodaniu kwasu do alkalicznego roztworu wydziela się osad, w wodzie nierozpuszczalny. Skręcalności optycznej nie mogliśmy określić, ponieważ roztwór tej substancji jest mętny i nie daje się cedzić. Stwierdziliśmy tylko, że jest prawoskrętną. Daje znane reakcje na pentozy—np. z floroglucyną, z orcyną; oraz wyraźną *reakcję z naftorezorcyną na kwas glukuronowy,* szczególniej dobrze występującą wtedy, jeżeli uprzednio poddać roztwór substancji hydrolizie przez ogrzewanie ze stężonym kwasem solnym (12%-ym). Bezpośrednio wzięta próba nie redukuje prawie zupełnie płynu Fehlinga, natomiast redukuje go po hydrolizie ze stężonemi kwasami.

Dalsze nasze badania nad tą substancją ograniczyły się w tem stadjum pracy (Petersburg, 1918 r.) do stwierdzenia obecności kwasu glukuronowego i naszkicowania drogi do otrzymania go w stanie substancji.

4. Próby hydrolizy substancji pektynowej i otrzymania kwasu glukuronowego.

Z prac naszych nad glukuronidem kwasu żywicowego wiedzieliśmy, że glukuronidy, szczególniej nierozpuszczalne w wodzie, z trudnością ulegają hydrolizie, a przy bardziej energicznych warunkach hydrolizy, np. za pomocą bardziej stężonych kwasów mineralnych rozkładają się, tworząc furfurol i dwutlenek węgla oraz produkty dalszego rozkładu. Hydrolizę glukuronidu kwasu żywicowego w roztworze wodnym udało się nam uskutecznić przez działanie kwasem siarkowym, względnie słabym, np. 0,5—1,0%, w autoklawie, w temperaturze 125°—130°.

Tę też metodę zastosowaliśmy do całkowitej hydrolizy substancji pektynowej z buraka w celu otrzymania kwasu glukuronowego. Przed tą hydrolizą jednakże, opierając się na doświadczeniach naszych nad działaniem ługu na substancje pektynowe i związanych z niemi przypuszczeniach co do obecności estrowych wiązań w cząsteczce substancji pektynowej, poddaliśmy roztwór wodny czystej substancji pektynowej, otrzymanej w sposób wyżej opisany, krótkotrwałemu ogrzewaniu

z 1% NaOH. Liczyliśmy na to, że tą drogą osiągniemy hydrolizę wiązań estrowych i przez to ułatwimy pracę kwasowi mineralnemu przy ostatecznej hydrolizie.

10 gr. czystej substancji pektynowej rozpuszczono w 200 cm^3 wody, dodano 20 cm^3 20%-go *NaOH* i ogrzewano na łaźni wodnej w 70° — 80° 2 godziny, poczem zobojętniono ług kwasem siarkowym i dodano tyle 10%-ego kwasu siarkowego, ażeby otrzymać 1%-wy roztwór H_2SO_4, poczem ogrzewano roztwór ten w autoklawie w 125° — 130° przez $2^1/_2$ godziny.

Otrzymany roztwór zobojętniono za pomocą $Ba(OH)_2$, odcedzono od $BaSO_4$, sklarowano niewielką ilością roztworu octanu ołowiu, odcedzono od osadu, poczem dodawano roztwór zasadowego octanu ołowiu póty, póki tworzył się osad, dodając w końcu nieco roztworu $Ba(OH)_2$. Strącony osad zawierał, jak to wykazały próby z naftorezorcyną, całą prawie ilość kwasu glukuronowego, podczas kiedy w przesączu pozostały zaledwie nieznaczne ilości. Po odsączeniu osadu i dobrem przemyciu go wodą, rozłożyliśmy osad siarkowodorem. Przesącz, po wypędzeniu siarkowodoru, został zbadany na reakcje z płynem Fehling'a z floroglucyną i naftorezorcyną. Wszystkie reakcje dały wynik dodatni. W ten sposób, jak rozumieliśmy, dowiedliśmy ostatecznie obecności grup glukuronidowych w cząsteczce substancji pektynowej[12]) oraz opracowaliśmy metodę, która miała nam posłużyć do otrzymania kwasu glukuronowego w substancji. Tego otrzymania kwasu glukuronowego narazie (w Petersburgu Styczeń — Luty 1919 r.!) musieliśmy zaniedbać, odkładając wykonanie tej sprawy do Warszawy, dokąd od jesieni r. 1918 staraliśmy się usilnie przedostać.

---

[12]) Wypróbowaliśmy też wtedy reakcję na obecność *grup glukuronidowych:* w gumie arabskiej, w tragancie substancji pektynowej z marchwi; we wszystkich przypadkach otrzymaliśmy wynik *dodatni.*

CZĘŚĆ II

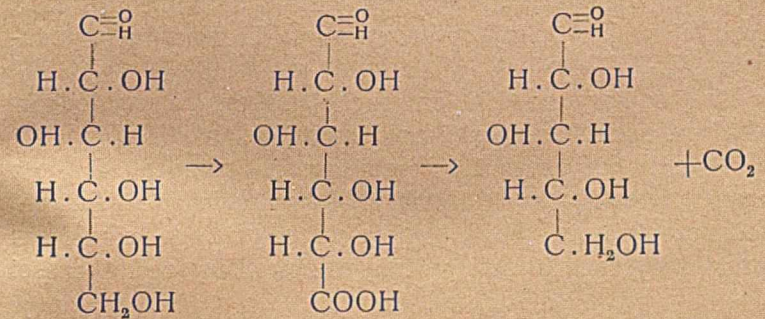
opracowana wspólnie z p. A. Komornicką i p. W. Stypińskim.

We wrześniu r. 1919, już na Warszawskim gruncie, przystąpiliśmy do dalszych badań nad substancjami pektynowemi buraka wspólnie z p. A. Komornicką. Celem głównym naszej pracy miało być początkowo otrzymanie kwasu d-glukuronowego (laktonu) w stanie substancji.

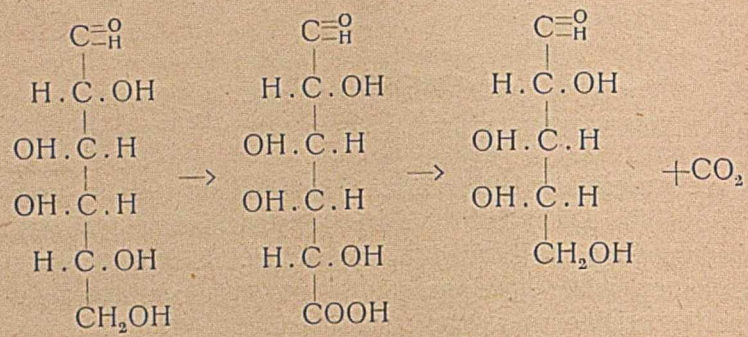
Przystępując do tych badań doszliśmy drogą dedukcyjną, do wniosku, że w związkach pektynowych buraka należy oczekiwać, jako przedstawiciela grupy glukuronidowej, *głównie* kwasu *d-galakturonowego*.

Rozumowaliśmy w sposób następujący. Główną pentozą, występującą w znacznych ilościach w surowej substancji jest (jak to wiadomo było od czasu badań Scheibler'a) — *l-arabinoza*. Z heksoz uważano, również oddawna, za wchodzącą w skład związków pektynowych głównie *d-galaktozę*.

Przyjmując za uzasadnione przypuszczenie nasze o tworzeniu w organizmach roślinnych pentoz z heksoz przez stadjum pośrednie kwasów glukuronowych i, rozważając wzory budowy: d-glukozy, d-galaktozy, l-ksylozy i l-arabinozy, doszliśmy do wniosku, że na wskazanej drodze z d-glukozy przez. kwas d-glukuronowy tworzyłaby się ksyloza, zaś z d-galaktozy przez kwas d-galakturonowy — l-arabinoza, jak to wskazują następujące wzory:



d-glukoza —> kwas d-glukuronowy —> l-ksyloza



d-galaktoza → kwas d-galakturonowy → l-arabinoza.

Ponieważ w substancji pektynowej buraka, jak wspominaliśmy, z heksoz—obecna jest głównie d-galaktoza, a z pentoz—l-arabinoza, stąd wniosek, że jako związek pośredni zawarty jest w substancji *kwas d-galakturonowy.* [13])

Miała więc praca nasza być skierowana na dobre opracowanie metod hydrolizy substancji pektynowej i otrzymanie w substancji, nieotrzymanego jeszcze przez nikogo, kwasu d-galakturonowego.

1. Otrzymanie surowej substancji pektynowej. Rozdzielenie jej na „araban" i „galakturonid".

Jako materjału surowego do tej części pracy użyliśmy wysłodków, które otrzymaliśmy w pracowni naszej przez wyciskanie soku i ługowanie gorącą wodą miazgi z buraków, roztartych na tarce.

Sposób postępowania przy otrzymaniu surowej substancji pektynowej zachowaliśmy opracowany w Petersburgu, a podany w części I.

Otrzymaliśmy ze 100 cz. suchej substancji wysłodków ok. *48,0* cz. suchej substancji pektynowej.

W celu oczyszczenia strącaliśmy za pomocą 92%-ego alkoholu etylowego roztwór ok. 20%-wy substancji surowej Po odsączeniu (odessaniu) osadu, przemyciu go alkoholem i eterem i wysuszeniu pod próżnią otrzymaliśmy ze 100 części

[13]) Porówn. *K. Smoleński*, Gazeta Cukrownicza, 52, 201 (1920).

surowej substancji pektynowej — ok. *60* cz. oczyszczonej substancji pektynowej, zaś *40* cz. przeszło do roztworu alkoholowego, skąd przez odparowanie alkoholu zostały otrzymane w postaci syropu.

Oczyszczona substancja pektynowa, jak i dawniej, wykazuje intensywną reakcję z naftorezocyną na kwas glukuronowy (galakturonowy), natomiast „syrop" wykazuje tę reakcję w zupełnie nikły sposób.

Ponieważ oczyszczona substancja pektynowa zawiera, jak to wykazały dalej dokładnie określenia, wykonane przez p. Stypińskiego, bardzo znaczną ilość grup galakturonidowych [ok. 50%], więc nazwaliśmy ją w dalszym ciągu pracy *„galakturonidem"*.

Syrop zaś, otrzymany z części, rozpuszczalnej w alkoholu przy strącaniu „galakturonidu", zawierający, jak to wykazały badania p. Komornickiej, prawie wyłącznie grupy arabinozowe, nazwaliśmy *„arabanem"*. Jest rzeczą prawdopodobną, że obydwa te składniki, a więc „galakturonid" z jednej, a „araban" z drugiej strony, w pierwotnym materjale surowym (w wysłodkach, czyli w miąższu buraka) są z sobą związane w postaci „pierwotnej substancji pektynowej" w wodzie nierozpuszczalnej i dopiero przez hydrolizę, zachodzącą w czasie wyciągania substancji pektynowej z wysłodków, zostają rozdzielone. Zresztą bezpośrednich dowodów takiego związku nie mamy i nie jest rzeczą wykluczoną, że już w wysłodkach istnieją oddzielnie, w formie związków bardziej jednak złożonych, nierozpuszczalnych w wodzie, „galakturonid" z jednej, „araban" zaś z drugiej strony.

Szczegółowem badaniem tak nazwanego „arabanu" zajmuje się od dłuższego czasu p. A. Komornicka, która oddzielnie poda do druku rezultaty swoich badań. Z rezultatów tych zaznaczymy tylko: 1) że „araban" ten rozpuszcza się dobrze w 75% alkoholu, nie może być wielocukrowcem o znacznym stopniu złożoności, lecz raczej jest cukrem zbudowanym z niewielkiej liczby cząsteczek cukrów prostych, 2) przed hydrolizą redukuje płyn Fehlinga w stopniu słabym, po hydrolizie zaś, której ulega z łatwością pod wpływem np. ogrzewania z 1%-ym H_2SO_4 — w stopniu wielokrotnie (np. 4-krotnie) silniejszym, 3) przed hydrolizą skręca wlewo, po hydrolizie zaś wprawo,

4) przez hydrolizę daje prawie wyłącznie pentozy, mianowicie l-arabinozę, 5) po pewnem oczyszczeniu nie daje reakcji z naftorezorcyną, ani kwasu śluzowego. W tem stadjum znajdowała się praca nasza, kiedy mieliśmy możność zapoznania się z pracami nad związkami pektynowemi, które były ogłoszone w czasie wojny, a pozostały nam aż do tego czasu (marzec 1920 r.) nieznanemi.

2. Nowsze badania nad związkami pektynowemi (1914 — 1919 r.).

Nowe światło na skład i budowę związków pektynowych rzuciły rezultaty badań Th. von Fellenberg'a, ogłoszone drukiem w 1914 — 1918 r. [14]). Bodziec do tych prac dało spostrzeżenie Wolffa [15]), że w środkach, otrzymanych przez fermentację wiśni, jabłek, wirabelek, śliwek, znajduje się alkohol metylowy. Szukając pochodzenia tego alkoholu metylowego, znalazł Fellenberg, że alkohol metylowy występował wtedy, kiedy brzeczki fermentowały na wytłoczynach. Wobec znacznej zawartości pektyn w wytłoczynach wolno było zrobić przypuszczenie, że one są źródłem alkoholu metylowego. Myśl ta okazała się bardzo szczęśliwą, albowiem dalsze badania Fellenberg'a wykazały, że pektyna jest eterem metylowym kwasu pektynowego. Eter ten z łatwością ulega hydrolizie pod działaniem alkaljów lub kwasów, a także pod wpływem enzymów, występujących np. przy wyrobie win owocowych i uwalniających przy tem alkohol metylowy.

Do otrzymywania pektyn z rozmaitych materjałów roślinnych posługiwał się Fellenberg metodą Bridel'a [16])

---

[14]) Oryginalne prace Fellenberg'a drukowane były w „Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchungen, veröffente von Schweizer. Gerundheitsamt": *5*, 172. (1914); *5*, 225 (1914), *7*, 42 (1916); *8*, 1. (1916); *8*, 1. (1917). Z powodu niemożności znalezienia tego czasopisma, korzystaliśmy tylko ze skrótów w Chem. Zentr. *85*, II, 501 i 942. (1914); *86*, I—II, 752 i 765. (1915); *87*, I—II, 530 (1916); *88*, I, 1154 (1917); *89*, I—II, 515 (1918) oraz z artykułu C. Neuberg'a „Von den Zuckerstoffen der Rübe insbesondere von den Pektinkörpern", Z. Ver. deut. Zucker-Ind, *67*, 463 (1917).

[15]) J. Wolff, Compt. rend., *131*, 1321 (1900).

[16]) M. Bridel, Chem. Zentr. *79*, I. 475 (1907).

po wyekstrahowaniu materjału zimną wodą i alkoholem ogrzewa się go z wodą pod ciśnieniem w 110° — 125° i otrzymany wyciąg strąca alkoholem. Z rozmaitych roślin otrzymał Fellenberg w ten sposób substancje pektynowe, w których zawartość CH_3OH wynosiła ok. 10%. (9—12%). Stosowaną przez Fellenberg'a metodę Denigès'a do określania CH_3OH opisujemy szczegółowo w jednym z następnych rozdziałów. Grupa $-OCH_3$ związana jest, najwidoczniej estrowo, tak słabo, że wystarcza działanie alkaljów, nawet na zimno, ażeby po kilku minutach rozwiązać ją i uwolnić CH_3OH. Pektyna, która była przedtem obojętną, staje się kwaśną, przechodząc w kwas pektynowy. Zmydlanie estru kwasu pektynowego może nastąpić także przez działanie kwasów, jednakże w tym razie niezbędne jest dłuższe gotowanie.

Z tej okoliczności, że z pektyny nie można (przez hydrolizę?) otrzymać galaktozy, podczas kiedy przez utlenienie kwasem azotowym otrzymuje się z całą łatwością kwas śluzowy, dochodzi Fellenberg do przekonania, uzgodnionego z dopuszczaną przez innych autorów obecnością grup — $COOH$, że w pektynie zawarty jest produkt przejściowy między galaktozą i kwasem śluzowym, nie siląc się zresztą na bliższe określenie jego charakteru. Wśród produktów hydrolizy związków pektynowych znajduje Fellenberg obok pentoz także metylopentozy. Jako przypuszczalny skład związków pektynowych, które nie powinny się, zdaniem jego, od siebie znacznie różnić, podaje następujący:

Arabanu	—	36%
Metylopentozanów	—	5—6%
Galaktanu	—	49%
Alkoholu metylowego	—	10—11%

Na zasadzie swoich badań Fellenberg daje następujący układ głównych związków pektynowych. W korzeniach, owocach i innych częściach roślin, w czasie ich rozwoju, a częściowo także po dojściu do stanu dojrzałości, znajduje się właściwa pierwotna substancja pektynowa, *protopektyna*, nierozpuszczalna w wodzie. Jest ona substancją o charakterze obojętnym, niezwiązaną z wapniem czy innemi metalami, wbrew opinji, przyjętej dawniej przez wielu badaczy. Przez proces

dojrzewania, a także przez gnicie lub fermentację, dalej przez gotowanie z wodą, alkoholem lub zupełnie słabemi kwasami przechodzi protopektyna w pektynę. *Pektyna* jest estrem metylowym kwasu pektynowego. Przez działanie alkaljów i ziem alkalicznych, a także enzymu pektazy, pektyna zostaje rozczepiona na alkohol metylowy i *kwas pektynowy*. Rozkładowi temu ulega także bezpośrednio protopektyna przez działanie alkaljów na zimno. Kwas pektynowy jest już wyraźnym kwasem, dosyć słabym, ale rozkładającym w każdym razie węglany; z alkaljami tworzy rozpuszczalne sole, z ziemiami alkalicznemi i z tlenkami ciężkich metali — nierozpuszczalne. Pektyny i kwas pektynowy należą do koloidów odwracalnych; przez działanie elektrolitów, np. soli metalicznych, zostają strącone z roztworów.

W późniejszej pracy swojej [17]) podaje Fellenberg przybliżone wzory pektyny i kwasu pektynowego, jak następuje:

pektyna — $C_{62}H_{96}O_{52}(CO_2CH_3)_n \cdot (CO_2H)_{s-n}$
kwas pektynowy — $C_{62}H_{96}O_{52}(CO_2H)_s$.

Od wzorów tych mogą zachodzić pewne odchylenia, zależnie od rodzaju związanych cukrów. Sole alkaliczne kwasu pektynowego są rozpuszczalne, strącają się nadmiarem ługu lub soli alkalicznych. Sole barowe są nierozpuszczalne.

Nie mniej doniosłe znaczenie, niż prace Fellenberg'a, posiada praca Suarez'a [18]), któremu udało się przez hydrolizę pektyny z owoców cytryny, otrzymać *kwas d-galakturonowy*.

Wyciśnięte cytryny rozdrobiono na miazgę i dokładnie wymyto zimną wodą. 1 kg. wytłoków ogrzewano w autoklawie przez $1^1/_2$ godz. w 120° razem z 5 lt. wody i 10 g. kwasu siarkowego. Otrzymany roztwór zobojętniono barytą, a po odcedzeniu od $BaSO_4$ zagęszczono pod próżnią do 300 cm.³ Po odcedzeniu od wytworzonego osadu, wlano roztwór do 2 Lt. absolutnego alkoholu. Otrzymany osad rozpuszczono powtórnie w wodzie, odcedzono od niewielkiego osadu i strącono ponownie alkoholem. Operację tę powtórzono czterokrotnie i otrzymano wreszcie niehygroskopijny proszek, który rozpuszcza się w wodzie z obojętną reakcją; analiza tej substancji

---

[17]) *Th. von Fellenberg*, Chem. Zentr., *89*, I 515, (1918).
[18]) *M. L. Suarez*, Chem. Ztg., *41*, 87 (1917).

prowadzi do wzoru $Ba\ (C_6H_9O_7)_2$. Roztwór tej soli, odbarwiony węglem, skręca w prawo. Z nadmiarem wody barytowej powstaje przy ogrzewaniu pomarańczowa nierozpuszczalna sól. Zasadowy octan ołowiu strąca stężone roztwory. Roztwór redukuje silnie płyn Fehling'a i daje reakcję Tollens'a z naftorezorcyną na kwas glukuronowy; daje również reakcje z floroglucyną i orcyną. Zdawało się więc, że badana substancja jest solą kwasu glukuronowego. Jednakże nie udało się z niej otrzymać połączenia z p-bromofenylohydrazyną; nie można było również otrzymać z niej laktonu kwasu glukuronowego. Utlenianie metodą Thierfelder'a dało nie kwas cukrowy, lecz kwas śluzowy. Wynika stąd, że otrzymany kwas jest izomerem kwasu glukuronowego, mianowicie optycznie czynnym kwasem aldehydośluzowym, otrzymanym dawniej przez E. Fischer'a[19]) przez odtlenianie kwasu śluzowego.

W ten sposób wykryty został kwas, który, stojąc między galaktozą i kwasem śluzowym, łączy w sobie własności cukru i kwasu, dając przez to jakby obraz pektyny. W ten też sposób zostały potwierdzone, z innej strony, nasze dawniejsze badania i przypuszczenia co do obecności kwasu glukuronowego (galakturonowego) w związkach pektynowych i co do roli jego, jako substancji przejściowej od heksoz do pentoz [20]).

Trzecią wreszcie pracą, posuwającą naprzód sprawę budowy związków pektynowych, jest praca F. Ehrlich'a [21]). ogłoszona w postaci komunikatu tymczasowego. Za pomocą „nowego bardzo uproszczonego sposobu", z miąższu buraczanego lub z innych materjałów roślinnych, udaje się otrzymać pektynę z prawie ilościową wydajnością. Otrzymuje się w ten sposób „surową pektynę", w postaci żółtobrunatnych żelatynowatych listków, które w wodzie pęcznieją i rozpuszczają się. Ta surowa pektyna nie jest substancją jednolitą, lecz składa się stale z dwuch substancyj, które łatwo od siebie oddzielić [22]).

Jedna z nich, występująca w mniejszych ilościach, jest lewoskrętnym arabanem, który przez gotowanie z rozcieńczo-

---

19) *E. Fischer* Ber. *23*, 937 (1890) i *24*, 2136 (1891).

20) K. Smoleński, Gazeta Cukrownicza, (1913) i *52*, 201, (1920).

21) F. Ehrlich, Chem. Ztg. *41*, 197 (1917).

22) Sposoby otrzymania surowej substancji pektynowej i rozdzielenia jej na składniki nie zostały przez autora podane.

nemi organicznemi kwasami gładko przechodzi w l-arabinozę. Wapno i zasadowy octan ołowiu nie strąca tego arabanu. Główna część surowej pektyny składa się z silnie prawoskrętnego związku, który okazał się *Ca-Mg*'ową solą kwasu pektynowego. Oczyszczona sól, wykazująca jednakowe własności, otrzymana czy to z buraków pastewnych lub cukrowych, czy to z moreli czy ze skórek pomarańczowych, zawiera ok. 6% popiołu i posiada $[\alpha]_D = +150^0 - 155^0$. Z wodnego roztworu tej soli przez strącenie alkoholem i kwasem solnym otrzymuje się wolny kwas pektynowy, zawierający jeszcze 0,4—0,6% popiołu i posiadający skład: C = 43,70%, H = 5,45, O = 50,85%. Najwyższa zauważona skręcalność $[\alpha]_D = +220^0$. Kwasowość odpowiada 15,0 cm.^{3} $\frac{n}{10}$ *NaOH* na 1 gr. substancji. Zawartość CH_3OH, określona metodą Zeisel-Fanto-Stritar'a, wynosi ok. 9%; zmydlenie następuje z łatwością przez gotowanie z kwasami lub działanie silnych alkaljów na zimno. Substancja nie zawiera zupełnie pentoz. Przez utlenianie daje do 50% kwasu śluzowego. Z naftorezorcyną daje wyraźną reakcję na kwasy glukuronowe.

Kwas pektynowy ulega hydrolizie już przez długotrwałe gotowanie z wodą, szybciej — z rozcieńczonemi kwasami. Zależnie od warunków otrzymuje się przez hydrolizę związki o większej lub mniejszej cząsteczce, które trudno jest oddzielić od siebie. Przez kilkogodzinne gotowanie kwasu pektynowego z $^1/_2 - 1\%$ kwasem szczawiowym, ze zwrotną chłodnicą lub pod ciśnieniem, udało się w niektórych przypadkach wydzielić określone związki. Najciekawszym z nich jest związek, którego skład elementarny odpowiada wzorowi: $C_{12}H_{12}O_6 + C_6H_{10}O_7 - H_2O = C_{12}H_{20}O_{12}$. Nazywa go autor kwasem *galaktogalakturonowym*. Jest to bezpostaciowy jednozasadowy kwas, łatwo rozpuszczalny w wodzie, jak i jego sole *Ca* i *Ba*'owa, lecz nierozpuszczalny w alkoholu. Przez dalszą hydrolizę kwas ten daje *d-galaktozę*, (otrzymaną w czystej krystalicznej postaci) oraz kwas *d-galakturonowy*. Te same produkty hydrolizy można otrzymać także przez bezpośrednie 2—3 godzinne gotowanie kwasu pektynowego w 130° — 140° z 1% H_2SO_4 lub z kwasem szczawiowym. Kwas galakturonowy w czystej po-

staci nie został jednak uzyskany przez taką kwasową hydrolizę pektyny. Można jednak dojść do niego na innej drodze, która również prowadzi przez pośredni produkt hydrolizy. Mianowicie, jeżeli do roztworu czystego kwasu pektynowego dodać na zimno nadmiaru *NaOH*, to po pewnym czasie wydziela się sól sodowa nowego kwasu, z której przez działanie kwasu solnego i t. d. otrzymuje się nierozpuszczalny w wodzie i w kwasach mineralnych wolny kwas. Kwas ten posiada zupełnie inne własności, aniżeli pierwotny kwas pektynowy. Rozpuszcza się z łatwością w rozcieńczonych alkaljach i z roztworów tych strąca się znów kwasem. Wyróżnia się własnością tworzenia galarety lub śluzu i wysoką skręcalnością: $[\alpha]_D$ w słabo alkalicznych roztworach $= + 270^0$. Powstał widocznie z kwasu pektynowego przez zmydlenie z oderwaniem grup metoksylowych i galaktozowych. Na zasadzie licznych analiz przypisuje mu autor wzór $4C_6H_{10}O_7 - 3H_2O = C_{24}H_{34}O_{25}$ i nazywa *kwasem tetragalakturonowym.*

Z określenia kwasowości (54 cm.^{3} $\frac{n}{10}$ NaOH na 1 gr.) wynika, że jest to kwas czterozasadowy i ze wszystkie cztery grupy — *COOH* są wolne. Ponieważ, prócz tego, kwasowość nie wzrasta przez hydrolizę tego kwasu i nie odtlenia on prawie płynu Fehling'a, więc zdaje się, że kompleks ten utworzył się z 4-ch cząsteczek kwasu galakturonowego przez wyjście wody nie z pomiędzy grup karboksylowych lecz z pomiędzy grup aldehydowych i alkoholowych z utworzeniem wiązań glukozydowych.

Przez hydrolizę kwasu tetragalakturonowego (2 godz. gotowanie z 1% roztworem kwasu szczawiowego pod ciśnieniem 2—3 atmosf.) udało się z niego otrzymać kwas d-galakturonowy. Ten izomer kwasu d-glukoronowego posiada dużo z ostatnim wspólnych reakcyj i własności. W krystalicznej postaci, jako laktonu, nie udało się go otrzymać. Daje trudno krystalizującą sól z cynchoniną, która została zbadana. Na zasadzie swoich badań określa Ehrlich pektynę, jako Ca-Mg'ową sól złożonego kwasu anhydroarabinogalaktozometoksytetragalakturonowego.

Bezpośrednio z pracą F. Ehrlich'a wiąże się ogłoszona

później drukiem praca Gaertner'a [23]). Jak to widać z przypisku autora we wstępie pracy, był Gaertner wykonawcą głównej części doświadczeń w badaniach Ehrlich'a nad związkami pektynowemi. Zawiera ta praca dużo szczegółów eksperymentalnych, niepodanych przez Ehrlich'a, niestety wyłożonych dosyć chaotycznie. Nowych, w porównaniu z pracą Ehrlich'a, wniosków ogólniejszych nie zawiera.

Pracowali też w tym czasie nad związkami pektynowemi S. B. Schryver i D. Haynes [24]). Otrzymują oni związki pektynowe przez wyciąganie z miąższu roślinnego wodnym $^1/_2$%-ym roztworem szczawianu amonowego. Uzyskana substancja posiada własności kwasowe, nadają jej nazwę pektynogenu. Ta substancja przez stanie w pokojowej temperaturze w alkalicznym roztworze daje inną substancję kwasową, którą kwasy strącają jako nierozpuszczalny w wodzie gel; tę substancję nazywają pektyną. Otrzymana z różnych materjałów posiada ona ten sam skład, odpowiadający wzorowi $C_{17}H_{24}O_{16}$; daje furfurol w ilości odpowiadającej 1 cząsteczce pentozy na powyższy wzór.

3. Dalsze doświadczenia nad otrzymywaniem surowej substancji pektynowej z wysłodków buraczanych.

Próby XXV—XXVIII. W próbach tych chcieliśmy się przekonać, jaką rolę odgrywa przy wyciąganiu substancji pektynowej z buraka dodawanie kwasu mineralnego, w ilości wystarczającej do zabarwienia papierka Kongo na kolor słabo niebieski. Można sobie było dwojako tłomaczyć działanie dodawanego kwasu: 1) albo zrobić przypuszczenie, że substancja pektynowa, nawet w pierwotnej swojej postaci, posiada własności kwasowe i zawarta jest w wysłodkach w postaci soli (Ca, Mg-owej), nierozpuszczalnej w wodzie, a działanie kwasu mineralnego wytłomaczyć przez rozkładające działanie na ową sól i utworzenie wolnego „kwasu pektynowego", w wodzie rozpuszczalnego, 2) albo dopatrywać się przyczyny w hydrolizującem działaniu, kwasów (organicznych), uwolnionych przez kwas mineralny z ich

[23]) H. Gaertner, Z. Ver. deut. Zucker-Ind., *69*, 233 (1919).

[24]) Samuel Barnett Schryver i Dorothy Haynes, Chem. Zentr., *88*, I 877 (1917).

soli, zawartych w wysłodkach [to hydrolizujące działanie kwasów organicznych mogło być wzmocnione przez działanie nieznacznego nadmiaru kwasu mineralnego, potrzebnego do wywołania niebieskiego zabarwienia papierka Kongo]; przez to działanie hydrolizujące pierwotna, nierozpuszczalna w wodzie, substancja pektynowa ulega pewnej zmianie chemicznej, o charakterze rozkładowym (hydrolizie), z wytworzeniem substancyj pektynowych w wodzie rozpuszczalnych; 3) albo przez wspólne działanie dwóch wskazanych przyczyn.

Próba XXV wykonana była z ilością kwasu mineralnego, *nieco mniejszą,* aniżeli niezbędną do wywołania słabego niebieskiego zabarwienia na papierku Kongo. Na 25 gr. surowych wysłodków dodano 600 cm.³ wody wrzącej i 8,0 cm.³ normalnego kwasu solnego. Do otrzymania kwaśnej reakcji na Kongo trzeba było 10 cm.³ kwasu.

Do następnej próby XXV po dodaniu 8 0 cm.³ $\frac{n}{1}$ *HCl* dodano tyle $\frac{n}{1}$ NH_3, ażeby zobojętnić kwas mineralny, pozostawiając tylko słabo kwaśny odczyn na metylo-oranż.

Dalej postępowano w obydwuch doświadczeniach jak zwykle, w sposób jednakowy.

Otrzymano w próbie XXV — 28% surow. subst. pektyn
w próbie XXVI — 21,5% „ „ „

Lepkość roztworu 4 gr./100 cm.³:
w próbie XXV — 1,85 [25])
w próbie XXVI — 1,62 [25])

Lepkości substancyj pektynowych, otrzymanych z normalną ilością kwasu, wynosiły 3—3,5; wydajność 45—50%.

Z prób tych wnioskujemy, że działanie kwasu mineralnego polega raczej na działaniu hydrolitycznem na pierwotną substancję pektynową buraka i że działanie to występuje silniej

---

25) Lepkości te, jak i wszystkie następne, wykonane w Warszawie, nie mogą być bezpośrednio porównywane z lepkościami, oznaczonemi w doświadczeniach Petersburskich, wykonane bowiem były z nowym, niestety, znów „indywidualnym" wiskozymetrem; dla orjentacji przytaczamy porównawcze określenie lepkości dla substancji pektynowej przywiezionej z Petersburga: z dawniejszym wiskozymetrem — 6,2 z nowym — 3,5.

dopiero wtedy, gdy zastosować pewien, choćby bardzo niewielki, nadmiar (wolnego) kwasu mineralnego.

Wnioskujemy też z tych prób, jak i z dawniejszych prób wyciągania substancji pektynowej czystą wodą, że pewna część składowa substancji pektynowej lub pewne składniki wysłodków wogóle przechodzą do roztworu już pod wpływem hydrolizującego działania wody, zawierającej bardzo nieznaczne nawet ilości jonów H, czy też „obojętnej" lub zawierającej bardzo nieznaczne ilości jonów OH (czysta woda i sole kwasów organicznych w wysłodkach). Składnikiem tym jest prawdopodobnie t. zw. „araban".

W próbie XXVII zastosowano pewien nadmiar $\frac{n}{1}$ HCl. ponad 10 cm.^{3} niezbędne na 25 gr. wysłodków, mianowicie 12,5 cm.^{3} $\frac{n}{1}$ HCl. W próbie XXVIII dodano 16,0 cm.^{3} $\frac{n}{1}$ HCl, zobojętnionego $\frac{n}{1}$ NH_3, czyli 16,0 cm.^{3} $\frac{n}{1}$ NH_4Cl. Przez ostatnią próbę chciano się raz jeszcze przekonać, czy substancje pektynowe nie mogą być wyciągnięte z wysłodków, niezależnie od hydrolizującego działania (mineralnego) kwasu, np. przez przejście nierozpuszczalnych soli (Ca, Mg-owej) w rozpuszczalną sól amonową naskutek podwójnej wymiany:

$$\text{Pektynian Ca} + 2NH_4Cl \rightleftharpoons \text{Pektynian } (NH_4)_2 + CaCl_2.$$

W tem też doświadczeniu zwrócono uwagę na zewnętrzne oznaki, świadczące o przejściu substancyj pektynowych w stan rozpuszczalny. Póki substancje pektynowe są w stanie nierozpuszczalnym, wysłodki pęcznieją, lecz zachowują poza tem swój naturalny wygląd i elastyczność, np. między palcami nie dają się rozetrzeć, są jeszcze „twarde", „nierozgotowane". Po rozpuszczeniu substancyj pektynowych wysłodki stają się jakby jaśniejsze, przeświecające, szkliste, a co ważniejsza tracą elastyczność, twardość, stają się miękkie i między palcami z łatwością się rozcierają na delikatną miazgę.

Rozpatrywanie pod mikroskopem wskazało, że wysłodki „nierozgotowane" dają obraz tkanek buraczanych, w których kontury ścianek komórkowych widoczne są w postaci wyraźnych ciemnych linji, po „rozgotowaniu" mamy obraz przeważnie pojedyńczych komórek, „rozklejonych" między sobą, o niklych jasnych ściankach komórkowych. Obserwacje te dobrze się zgadzają z poglądem na związki pektynowe, jako na substancje międzykomórkowe, sklejające między sobą poszczególl-

ne komórki. Na zasadzie naszych badań możemy dodać, że komórki sklejone są znakomitym klejem, przewyższającym dobre gatunki kleju kostnego.

Po ugotowaniu prób XXVII i XXVIII można było z łatwością zauważyć, że podczas kiedy w Nr. 27 wysłodki uległy całkowitemu rozklejeniu naskutek przejścia substancyj pektynowych do roztworu, w Nr. 28 wysłodki nie były dostatecznie rozklejone.

Wydajność surowej substancji pektynowej: w próbie Nr. 27 — 48%, w próbie Nr. 28 — 25%. Lepkość w próbie Nr. 27 — 2,92, w próbie Nr. 28 — 1,81.

Te doświadczenia wyraźnie wskazują, że do szybkiego wyciągnięcia substancji pektynowej potrzebna jest obecność w roztworze pewnej nieznacznej ilości wolnego kwasu mineralnego.

Próby XXIX — XXXI wykonano w celu przekonania się, czy przy użyciu wystarczającej ilości kwasu mineralnego nie da się skrócić czasu ogrzewania z kwasem do 1 godz., zamiast stosowanych dawniej 3—4 godzin.

Te próby wykonano z innemi wysłodkami, fabrycznego suszenia, z jednej cukrowni poznańskich.

W próbie *XXIX* ogrzewano 4 godziny z normalną ilością kwasu — na 25 gr. wysłodków 10 cm.^{3} $\frac{n}{1}$ *HCl* + 600 cm.^{3} H_2O.

Do próby *XXX* dodano na 25 gr. wysłodków nieznaczny nadmiar, bo 12,5 cm.^{3} $\frac{n}{1}$ HCl+600 cm.^{3} wody, ogrzewano z kwasem przez 1 godzinę, poczem odcedzono i wyciśnięto, dodano znów ok. 400 cm.^{3} wody, ogrzano przez 1 godzinę i t. d. i powtórzono tę operację poraz trzeci. Otrzymane roztwory kleju przerobiono jak zwykle.

W próbie *XXXI* do 25 gr. wysłodków dodano znów 12,5 cm.^{3} $\frac{n}{1}$ HCl, lecz wody znacznie mniej niż poprzednio, mianowicie 150 cm.^{3}; po 1 godzinie ogrzewania dodano 450 cm.^{3} wody + 4 cm.^{3} $\frac{n}{1}$ NH_3, zobojętniono więc cały nadmiar kwasu mineralnego, poczem ogrzewano przez 2 godziny.

Wydajności surowej substancyj pektynowej:

Nr. 29 — 45%	Lepkość	— 3,70
Nr. 30 — 45%	„	— 2,91
Nr. 31 — 48%	„	— 3,50

Z prób tych widzimy, że przez użycie małego nadmiaru kwasu mineralnego można już po 1 godzinie ogrzewania osiągnąć przejście całej ilości substancji pektynowych w stan w wodzie rozpuszczalny.

Na zasadzie tych prób możemy też powiedzieć, że jeżeli do przeprowadzenia substancji pektynowych w stan rozpuszczalny, potrzebna jest uprzednia hydroliza, przyśpieszana przez jony H, to stężenie wolnego kwasu potrzebne do wykonania tej hydrolizy w 95° i w przeciągu 1 godziny wystarcza bardzo nieznaczne, np. ok. 1/200 norm. HCl. Wnioskujemy stąd, że wiązania, które przez tę hydrolizę ulegają rozerwaniu, są bardzo nietrwałe.

4. Ilościowe określenie charakterystycznych grup składnikowych w oczyszczonej substancji pektynowej.

Do określeń tych użyliśmy 2-ch próbek substancji oczyszczonej, otrzymanych z suszonych wysłodków różnego pochodzenia i sposobu suszenia: I — z wysłodków z cukrowni Ukraińskich, suszonych laboratoryjnie, II — z cukrowni Poznańskiej, suszonych fabrycznie.

Sposoby otrzymywania surowej substancji pektynowej oraz oczyszczania jej zastosowano opisane już wyżej.

Ze 100 gr. suchej substancji wysłodków otrzymano:

	I	II	Przecięt.
surowej substancji pektynowej	44,9%	48,0%	46,4%
oczyszczonej substancji pektynowej	26,7%	29,2%	27,9%

Ze 100 gr. suchej substancji surowej pektynowej:

	I	II	
części rozpuszczalnej w alkoholu (75%) czyli t. zw. „arabanu"	40,6	39,2	ok. 40,0%
części strąconej alkoholem, czyli oczyszczonej substancji pektynowej, t. zw. „galakturonidu"	59,4	60,8	ok. 60,0%

Dane te wskazują, że pod względem ilościowej wydajności surowej substancji pektynowej oraz zawartości w niej „arabanu" i „galakturonidu" wysłodki rozmaitego pochodzenia nie różnią się między sobą, przynajmniej przy zastosowaniu odpowiedniej i jednakowej w obydwu przypadkach metody.

W oczyszczonych substancjach pektynowych wykonano następujące określenia:

1) *wilgoć*, przez suszenie w 96°—98° przez 4—6 godzin, do stałej wagi;

2) *popiół*, przez spalanie w piecyku muflowym;

3) *liczbę kwasową*, przez mianowanie $\frac{1}{10}$ n. *NaOH*, wobec fenoloftaleiny; przeliczano na *cm.*^{3} $\frac{n}{10}$ *NaOH* na 1 gr. substancji;

4) *liczbę estrową*, przez działanie nieznacznego nadmiaru $\frac{n}{10}$ *NaOH* na roztwór substancji w przeciągu 4-ch godzin i odmianowanie wolnego *NaOH* przez $\frac{n}{10}$ *HCl*. Po odjęciu liczby kwasowej przeliczano na cm.^{3} $\frac{n}{10}$ *NaOH* na 1 gr. substancji. W celu ustalenia metody wykonano szereg prób zmydlania, których rezultaty podajemy dalej.

5) *Zawartość pentozanów* (arabanów), według metody floroglucydowej Tollens'a i Kröber'a, w interpretacji podanej w dziele „Biochemische Arbeitsmethoden", Tom II-gi, str. 130; z ogólnej ilości furfurolofloroglucydu odejmowano ilość, przypadającą na kwasy glukuronowe, a resztę przeliczano na arabany według tablic Kröber'a.

6) *Zawartość kwasów glukuronowych* (galakturonowego i glukuronowego) oznaczano metodą Lefèvre'a, opisaną np. w „Biochemische Arbeitsmethoden", Tom II-gi, str. 139, według ilości CO_2, wywiązującej się przy gotowaniu substancji z 12% *HCl;* ilość CO_2 pomnożona przez 4 daje ilość laktonu kwasu glukuronowego.

7) *Zawartość galaktanów* i *galakturonidów* określano w znanej drodze utleniania na kwas śluzowy, według przepisu Tollens'a, podanego np. w „Biochemische Arbeitsmethoden" Tom III-ci, str. 113; znalezioną ilość kwasu śluzowego przeliczano na galaktany mnożąc przez $1{,}33 \times 0{,}9 = 1{,}20$ lub na galakturonidy mnożąc przez 1,30.

8) *Zawartość alkoholu metylowego* określano według nowej, mało jeszcze spopularyzowanej metody, opracowanej przez Denigès'a [26]), a sprawdzonej i udoskonalonej przez Fel-

---

[26]) Denigés, Chem. Zentr., *81*, I 1992 (1910); *81*, II 1552 (1910).

lenberga [27]), który ją zastosował do określania estrowych grup metoksylowych w substancjach pektynowych.

Metodę, jako mało jeszcze znaną, opisujemy tu szczegółowiej, dodając, że dziesiątki analiz wykonanych tą metodą pozwalają nam polecać ją, jako pewną i ścisłą metodę oznaczania alkoholu metylowego, w mieszaninach zawierających inne lotne związki organiczne, w tej liczbie alkohol etylowy, butylowy i amylowy [28]).

Metoda Denigès - Fellenberg'a określania alkoholu metylowego. Metoda ta w istocie swej polega na utlenieniu CH_3OH do aldehydu mrówkowego i na wytworzeniu barwnego połączenia aldehydu mrówkowego z fuksyną, odbarwioną dwusiarczynem sodowym. Otrzymuje się fijołkowy roztwór, w którym stężenie barwy zależy od stężenia aldehydu mrówkowego. Przez kolorymetryczne porównanie tego roztworu z „normalnemi" roztworami, odpowiadającemi znanej zawartości alkoholu metylowego, przy użyciu tablic opracowanych przez Fellenberg'a, otrzymuje się określenie ilości CH_3OH.

Używa się następujących odczynników:

I. 20 cm.³ absolutnego alkoholu etylowego lub 21 cm.³ 95%-go, po dodaniu 40 cm.³ stężonego H_2SO_4 dopełnia się do 200 cm.³

II. Roztwór $KMnO_4$: 5 gr. w 100 cm.³ wody.

III. Roztwór kwasu szczawiowego: 8 gr. w 100 cm.³ wody.

IV. Stężony H_2SO_4.

V. 5 gr. fuksyny + 12 gr. siarczynu sodowego w 100 cm.³ $\frac{n}{1}$ H_2SO_4, dopełniony do 1 Lt.

VI. 10 gr. czystego CH_3OH w 1 Lt. wody (1 gr. w 100cm.³) oraz roztwór dziesięciokrotnie rozcieńczony (0,1 gr. CH_3OH w 100 cm.³). 3 cm.³ odpowiednio przygotowanego do analizy roztworu, zawierającego CH_3OH (sposób przygotowania patrz

---

27) Th. von Fellenberg, Chem. Zentr., *86*, I—II, 765 (1915).

28) Traktowane według niżej opisanej metody Denigés'a różne alkohole wykazały następujące zabarwienia: czysty alkohol etylowy — słabo żółte; znikome ilości CH_3OH — szaro niebieskie, nieco większe — niebieskie, jeszcze większe — fuksynowe; alkohol propylowy — brak zabarwienia; alkohol izobutylowy i amylowy — bardzo słabe zabarwienie.

niżej) w kolbce na 40 — 50 cm.³ zadaje się 1 cm.³ odczynnika Nr. I i 1 cm.³ odczynnika Nr. II i pozostawia na 2 minuty. Poczem dodaje się 1 cm.³ odczynnika Nr. III, a gdy barwa roztworu dojdzie do koloru madery, dolewa się 1 cm.³ roztworu stężonego H_2SO_4 i zaraz po zupełnem odbarwieniu — 5 cm_3. odczynnika Nr. V. Po godzinie należy porównać otrzymany fijołkowy roztwór z otrzymanemi w taki sam sposób „typami": a) ze zmieszania 0,5 cm.³ roztworu CH_3OH 1 gr./100 cm.³ + +2,5 cm.³ wody i b) 1 cm.³ roztworu CH_3OH 0,1 gr./100 cm.³ + +2 cm.³ wody.

Jeżeli zabarwienie jest słabsze lub nieco mocniejsze od próby, zawierającej 1 mg. CH_3OH, to do badanej próby i typu dodaje się po 25 cm.³ wody i ustala zabarwienie próby w kolorymetrze [29]).

Przygotowanie roztworu alkoholu metylowego do analizy. Jeżeli chodzi o oznaczenie CH_3OH, związanego w postaci estrów, jak to mamy w substancji pektynowej, to pozbywamy się przedewszystkiem innych substancji lotnych, destylując roztwór substancji pektynowej ze znaczną ilością wody; pozostałość zadajemy *NaOH*, a po zmydleniu — H_2SO_4, oddestylowujemy alkohol metylowy, powtarzając parokrotnie destylację w celu zwiększenia stężenia CH_3OH.

Stosowaliśmy następujący ściślejszy przepis Fellenberg'a: 1 — 2 gr. badanej substancji pektynowej wprowadza się do kolby na 400 cm.³, zalewa 40 cm.³ wody i oddestylowuje się 20 cm.³. Pozostałość zadaje się na gorąco w 80°—90° 5 cm.³ 10%-ego *NaOH*, łączy się natychmiast kolbę z chłodnicą i pozostawia w spokoju przez 5 minut. Następnie dodaje się 2,5 cm.³ rozcieńczonego H_2SO_4 (1 objęt. na 4 objęt. wody) i destyluje się 16,2 cm.³ (co odpowiada 60%-tom z całości 27,5 cm.³). Jako odbieralnik służy cylinderek na 20 cm.³ dokładnie skalibrowany. Pierwszy destylat zadaje się 5 kroplami roztworu *NaOH* i 5 kroplami 10%-ego roztworu $AgNO_3$ [w celu

---

[29]) Ponieważ intensywność zabarwienia nie jest ściśle proporcjonalną do zawartości alkoholu metylowego, lepiej jest przygotować sobie oprócz wskazanych typów podstawowych także typy o innych mianach, bardziej zbliżonych do badanego roztworu, lub korzystać ze specjalnych tablic, opracowanych przez Fellenberg'a.

związania lotnych kwasów, oraz rozkładu aldehydów, terpenów nienasyconych lotnych związków] i oddestylowuje się 10 cm.³, a z nich jeszcze raz 6 cm.³, które służą do określenia alkoholu metylowego, według wyżej opisanej metody.

Znalezione rezultaty podajemy w Tablicy na stronicy 126 w przeliczeniu na 100 gr. suchej bezpopiołowej substancji pektynowej. Zawartość popiołu wyniosła:

w suchej substancji pektynowej Nr. I — 4,9%
„ „ „ Nr. II — 7,1%

Wysoką zawartość popiołu w N. II tłomaczymy sobie w ten sposób, że otrzymano tę substancję z wysłodków fabrycznego suszenia, zanieczyszczonych popiołem, ze stosowanych do suszenia gazów paleniskowych.

TABLICA.

Skład oczyszczonej substancji pektynowej, otrzymanej z wysłodków buraczanych.

	W 100 część. suchej i bezpopiołowej substancji organicznej		
	Nr. I	Nr. II	Przecięt.
Kwasowość	48cm.³ $\frac{n}{1}NaOH$	92 cm.³	70 cm.³
Liczba estrowa.	341 cm.³ $\frac{n}{1}NaOH$	301 cm.³	321 cm.³
Grup pentozydowych (arabanowych) $(C_5H_8O_4)_n$ . . .	22,7%	21,9%	22,3%
Grup galaktozydowych i galakturonidowych, policzonych jako galakturonidowe $(C_6H_8O_6)_n$	38,5%	46,2%	42,3%
Grup glukuronidowych i galakturonidowych $(C_6H_8O_6)_n$	48,8%	51,2%	50,0%
Grup — CH_3O	4,3%	3,9%	4,1%
Lepkość roztw. 4 gr./100 cm.³	12,5	8,1	10,3

Z zestawienia tych rezultatów widać, że dwa różne gatunki wysłodków: Nr. I z buraków Ukraińskich, suszonych laboratoryjnie i Nr. II z buraków Poznańskich, suszonych fabrycznie, zawierają główne charakterystyczne grupy w ilościach mniej więcej jednakowych. Znaczniejsze różnice wykazują tylko:

	I	II
Kwasowość.	48 cm.^{3} $\frac{n}{1}$ *NaOH*,	92 cm.^{3}
Grupy galaktozydowe i galakturonidowe	38,5%	46,2%

Rozmaitą kwasowość, wogóle nieznaczną, możemy sobie wytłomaczyć: 1) trudnością ścisłego określenia: już przy mianowaniu rozpoczyna się zmydlanie grup estrowych; 2) niejednakowym stopniem przemycia substancji, różną zawartością obcych wolnych kwasów; 3) rozmaitym sposobem suszenia wysłodków: wysłodki suszone laboratoryjnie mogły ulec hydrolizie, uwalniającej grupy karboksylowe, w słabszym stopniu aniżeli suszone fabrycznie. Zaznaczył się ten ostatni wpływ na lepkości substancyj pektynowych, wyższej dla Nr. I.

Różnica w ilości grup galakturonidowych trudniejsza jest na razie do wytłomaczenia.

W każdym razie zgodność danych analitycznych dla obydwuch prób substancyj pektynowych jest dostateczna, ażeby pozwolić wnioskować, że buraki cukrowe, niezależnie od pochodzenia, zawierają substancję pektynową o prawie stałym składzie. Odmienne wnioski, wypowiadane przez dawniejszych badaczy, przypisać należy prawdopodobnie rozmaitości metod, stosowanych do otrzymywania substancji pektynowych, oraz nieuwzględnieniu przy wyborze metod względnej łatwości, z jaką pierwotne związki pektynowe ulegają hydrolitycznemu rozkładowi.

Porównywując rezultaty nasze z rezultatami prac innych autorów, pozwalamy sobie dojść do wniosku, że otrzymane przez nas związki pektynowe są substancjami mniej zhydrolizowanemi, bliższemi do pierwotnej pektyny. Świadczy o tem obecność grup pentozydowych, których brakuje już w kwasie pektynowym Ehrlich'a. Co do ilości grup $-CH_3O$, to znaleźliśmy rezultaty znacznie odmienne od znalezionych przez Fellenberg'a dla rozmaitych innych substancji pektyno-

wych: mamy zaledwie 3,9—4,3% podczas kiedy Fellenberg znajduje 9—12%.

Nie jesteśmy w stanie wytłomaczyć tej różnicy. Możemy tylko pdkreślić, że 1) określaliśmy CH_3OH według tej samej metody, co Fellenberg, 2) znalezione przez nas cyfry są rezultatem wielokrotnie powtórzonych i dostatecznie z sobą zgodnych określeń, 3) zgadzają się w zupełności z ilością CH_3OH w pierwotnych wysłodkach, przy uwzględnieniu otrzymanej ilości substancji pektynowej (p. dalej), 4) dostatecznie się zgadzają z wnioskami o budowie związków pektynowych, które podamy w rozdziale następnym, wnioskami uwzględniającemi liczbę estrową i ilość kwasów glukuronowych.

Pozostawać może tylko wątpliwość, czy substancja pektynowa, otrzymana przez nas z wysłodków, nie różni się co do zawartości grup—CH_3O od pierwotnej zawartej w buraku. Możliwą jest rzeczą, że przy fabrycznem otrzymywaniu soku z buraka (w baterji dyfuzyjnej) następuje (przez działania enzymatyczne?) odczepienie części grup tych od substancji pektynowej [30]).

Odkładając omówienie dalszych wniosków, nasuwających się z naszych danych analitycznych, do rozdziału 6-go, podajemy teraz opis prób, wykonanych przez nas w celu otrzymania alkoholu metylowego z wysłodków.

5. Otrzymanie alkoholu metylowego „in substantia" z wysłodków buraczanych.

Upewniwszy się z analiz naszych, że oczyszczona substancja pektynowa z wysłodków zawiera ok. 4% CH_3OH, staraliśmy się przekonać, jaką ilość CH_3OH otrzymamy przez „zmydlanie" samych wysłodków. Otrzymawszy (p. niżej!) zawartość ok. 1%, postanowiliśmy otrzymać alkohol metylowy z wysłodków „in substantia", a to w celu: 1) ostatecznego upewnienia się, że znaleziona przez nas i innych autorów w drodze pośredniej czysto analitycznej zawartość „alkoholu metylowego" rzeczywiście odpowiada tej substancji, a nie jest

[30]) Przystępujemy obecnie do badania oczyszczonej substancji pektynowej, otrzymanej wprost z buraka. Badanie to powinno wyjaśnić nasuwające się wątpliwości.

rezultatem przyjmowania za CH_3OH jakiegoś innego związku, dającego podobne reakcje analityczne; 2) w celu przekonania się, jaką ilość CH_3OH otrzymamy i jaka będzie czystość produktu i 3) w celu zapoczątkowania opracowania technicznej metody otrzymywania alkoholu metylowego z wysłodków, do czego upoważniała nas znaczna zawartość CH_3OH w wysłodkach [31]).

a) Badanie przebiegu zmydlania oczyszczonej substancji pektynowej.

Ażeby z większą pewnością postępować przy otrzymywaniu alkoholu metylowego z wysłodków, przeprowadziliśmy próby w celu poznania przebiegu procesu zmydlania substancji pektynowej.

Działanie ługu w niewielkich stężeniach powinno „zmydlać" przez hydrolizę przedewszystkiem estry kwasów organicznych, zawartych w substancji pektynowej, a więc prawdopodobnie prawie wyłącznie kwasów glukuronowych, z alkoholem, a przedewszystkiem z wykrytym w substancjach pektynowych alkoholem metylowym. Ponieważ, jak to dokładniej omówimy w dalszym ciągu pracy, znaleziona przez nas ilość alkoholu metylowego nie wystarcza, ażeby związać grupy kwasowe kwasów glukuronowych, które jednak istnieją w stanie związanym, pozostawało przypuszczenie, że pozostałe grupy karboksylowe związane są z resztkami węglowodanowemi (czy też z innemi nieokreślonemi dotychczas grupami). To wiązanie grup karboksylowych z węglowodanowemi zachodzić może bądź przez pierwszo- lub drugo-rzędowe grupy alkoholowe, bądź przez grupę aldehydową (połączenia ostatniego typu nie są dotychczas znane). Szybkość zmydlania estrów: alkoholu metylowego z jednej, a resztek węglowodanowych z drugiej strony, mogłaby być rozmaitą. Pozatem ług użyty do zmydlania mógł działać na uwolnione ewentualnie grupy aldehydowe, z utworzeniem rozmaitych produktów o charakterze kwasowym.

Próby zmydlania robiono: a) na zimno (w temperaturze

---

31) Przyjmując ilość wysłodków (suszonych): 6% na wagę buraków mamy ze 100 cz. buraka 0,06 cz. CH_3OH. Przy olbrzymich ilościach buraków, przerabianych w cukrowniach, są to ilości bardzo znaczne.

pokojowej) i b) na gorąco (w 75°). Ług stosowano w mocno rozcieńczonych roztworach ($\frac{1}{30}$ — $\frac{1}{50}$ norm.) i używano go w nieznacznym tylko nadmiarze. Określano ilość pozostałego ługu przez mianowanie w określonych odstępach czasu.

Opisujemy tu dwa doświadczenia wykonane z substancją pektynową Nr. 1:

a) *zmydlanie na zimno,* 2,734 gr. suchej substancji pektynowej rozpuszczono w 300 cm.³ wody, skąd wzięto 6 porcji po 50 cm.³ roztworu (=0,4556 gr. subst.). Do każdej porcji dodano 25 cm.³ $\frac{n}{10}$ *NaOH* i 50 cm³ wody. Początkowe stężenie ługu odpowiadało więc $\frac{1}{50}$ normalnemu. Określano pozostały *NaOH* po 1, 2, 3, 4, 5 i 20-tu godzinach. Zużycie ługu, po uwzględnieniu początkowej kwasowości roztworu, wyniosło na 1 gr. suchej substancji pektynowej:

po 1 godz. — 29,5 cm.³ $\frac{n}{10}$ *NaOH*
2 godz. — 30,6 cm.³
3 godz. — 31,7 cm.³
4 godz. — 32,1 cm.³
5 godz. — 32,8 cm.³
20 godz. — 34,7 cm.³

Z cyfr tych, a jeszcze lepiej z wykresu, widzimy, że zmydlanie nawet na zimno i w roztworze o stężeniu *NaOH* = $\frac{1}{50}$ n. (a w końcu pierwszej godziny około $\frac{1}{100}$ norm.), już w przeciągu 1 godziny dochodzi prawie do końca, a po 2 — 3 godz. prawdopodobnie jest ukończone; dalszy powolny wzrost krzywej (liczby estrowej) przypisać należy prawdopodobnie działaniu *NaOH* na grupy aldehydowe.

b) *zmydlanie na gorąco,* przeprowadzone w podobny sposób, dało zużycie ługu na 1 gr. substancji pektynowej:

po 20 minutach — 25,4 cm.³ $\frac{n}{10}$ *NaOH*
40 minutach — 31,2 cm.³
1 godzinie — 32,3 cm.³
1 god. 30 m. — 33,3 cm.³
2 godzinach — 33,7 cm.³

Z cyfr tych oraz z wykresu widzimy, że w 75° zmydlanie prawdopodobnie jest ukończone już po 40 minutach.

Znalezione w ten sposób liczby estrowe, jak to zobaczy-

my w rozdziale 6-tym, zgadzają się dosyć dokładnie ze znalezioną ilością kwasów glukuronowych.

Z prób zmydlania widzimy, że w celu otrzymania alkoholu metylowego z substancji pektynowej wystarcza zastosowanie nieznacznej ilości ługu, niewiele przewyższającej teoretycznie niezbędną, i krótki czas działania, np. w 75° poniżej 1 godziny.

b) Zawartość alkoholu metylowego w wysłodkach.

Stosowaliśmy tu również metodę Denigès-Fellenberg'a. Np. do 6 gr. wysłodków dodawaliśmy 80 cm.³ wody, ogrzewaliśmy na łaźni olejowej do 70°, dodawaliśmy 5 cm.³ 10%-ego *NaOH*, a po godzinie — 2 cm.³ H_2SO_4 (1:5) na zobojętnienie ługu, poczem przegrzaną do 130° parą wodną oddestylowywaliśmy 60 cm.³; dalej postępowaliśmy w zwykły sposób.

Znaleźliśmy w ten sposób, jako przeciętną z kilku dobrze z sobą zgodnych określeń:

w wysłodkach Nr. I — 0,93% CH_3OH
w wysłodkach Nr. II — 0,82% CH_3OH

Zestawiając te cyfry z zawartością CH_3OH w suchej substancji pektynowej i uwzględniając przytem wydajność tej substancji z wysłodków, wynoszącą dla Nr. I — 24,0%, a dla Nr. II—26,3%, dochodzimy do wniosku, że cały alkohol metylowy w wysłodkach należy do substancji pektynowej [32]), strąconej alkoholem z substancji surowej, zaś t. zw. *„araban"* oraz pozostałość wysłodków po wyciągnięciu substancji pektynowej nie zawierają go zupełnie. Zostało to potwierdzone przez bezpośrednie określenia.

Z substancji wysłodków, pozostałej po odpędzeniu alkoholu metylowego, otrzymywaliśmy surową substancję pektynową w sposób zwykle przez nas stosowany. Wydajność jej wyniosła ok. 50%, ale lepkość zaledwie 1,30, podczas kiedy ta

---

[32]) Z obliczenia znajdujemy zawartość CH_3OH w wysłodkach I—0,98, II—0,94%.

sama substancja, bezpośrednio z wysłodków wyciągnięta, posiadała lepkość 3,7. Znajdujemy tu więc potwierdzenie naszych dawnych poglądów, wypowiedzianych już w Petersburgu, po pierwszych doświadczeniach z ługiem, mianowicie, że ług wywiera energiczne działanie na złożoną cząsteczkę substancji pektynowej, rozrywając ją po przez wiązania estrowe na cząsteczki o znacznie mniejszej wielkości i lepkości.

Dopatrujemy się też w tak znacznem zmniejszeniu lepkości substancji pektynowej przez działanie na nią ługu uzasadnienia dla wypowiedzianej przez nas dalej w rozdziale 6-tym myśli o obecności w pierwotnej cząsteczce substancji pektynowej estrowych wiązań między grupą karboksylową kwasów glukuronowych nietylko z grupą metoksylową, lecz także z grupą alkoholową resztek cukrowych, trudno nam bowiem byłoby wyobrazić sobie, że przez samo eliminowanie grup metoksylowych mogłaby nastąpić tak wybitna zmiana własności fizycznych (lepkości) substancji pektynowej. Zmydlanie wysłodków na zimno (w przeciągu 2-ch godzin) dało nam te same prawie rezultaty, co do zawartości CH_3OH. Lepkość otrzymanej surowej substancji pektynowej znaleźliśmy=1,36.

c) Otrzymanie alkoholu metylowego w substancji.

Brak odpowiedniej aparatury nie pozwolił nam na przeprowadzenie doświadczenia w sposób najprostszy, polegający na destylacji, np. z przegrzaną parą, wysłodków, poddanych uprzednio „zmydleniu". Operowaliśmy wobec tego w sposób następujący:

2 kg. suszonych fabrycznie (Nr. II) wysłodków zaleliśmy 12 Lt. wody, do której dodano 75 gr. $NaOH$. Po dobrem wymieszaniu i 2 godz. staniu na zimno, wycisnęliśmy roztwór, a wytłoki z pod prasy zadaliśmy jeszcze 2 razy wodą, (za każdym razem po 3 Lt.) i poddaliśmy wyciskaniu. Roztwory z pod prasy, ogółem 12 Lt., zobojętniliśmy kwasem siarkowym (pozostawiając słabo-alkaliczną reakcję, ze względu na żelazny aparat destylacyjny) i wydestylowaliśmy z nich ok. 6 Lt. Już przy tej destylacji bardzo rozcieńczonego roztworu (który mógł zawierać w Lt. — ok. 1,5 gr. CH_3OH) zauważyliśmy, że pierwsze

krople destylatu przeszły w temperaturze 67°, poczem jednak temperatura szybko podniosła się do 98°—99°. 6 Lt. pierwszego destylatu poddano destylacji drugiej, po dodaniu 50 cm.³ 10%-ego *NaOH*, odbierając 3 Lt. destylatu. W próbce z tych 3-ch Lt. określono CH_3OH metodą Denigès'a; otrzymano, licząc na wysłodki, 0,78%, co dobrze zgadza się z poprzedniemi określeniami. Przez dalsze destylacje (przed jedną z tych destylacji ogrzewaliśmy roztwór z dodaniem 0,5% *NaOH*) doszliśmy do 800 cm.³, które rektyfikowaliśmy w kolumnie wypełnionej perłami szklanemi. Po kilku rektyfikacjach otrzymaliśmy 60 cm.³ płynu, który przy rektyfikacji dał już: 10 cm.³ w temperaturze 64,5°—65,0°, 5 cm.³ —65°—70° i 20 cm.³ powyżej 70°. Z otrzymanych 35 cm.³ destylatu przez dalszą rektyfikację uzyskano: w temperaturze 64,5°—67°—20 cm.³ Otrzymany w ten sposób alkohol metylowy odwodniono 3 gr. bezwodnego *CaO*, a ostatecznie wapniem metalicznym. Poczem otrzymano czystego produktu, wrzącego w 64,5°—65,0°—8 gr., oraz w 65°—66°—4 gr. Dla otrzymanego alkoholu metylowego określono ciężar właściwy i spółczynnik refrakcji.

Znaleziono: $d_{15°/4°}$ — 0,7959, $n_D^{15°}$—1,3306.

Dla chemicznie czystego CH_3OH mamy: [33])

$d_{15°/4°}$ — 0,79602 $n_D^{15°}$ — 1,33057

Otrzymany więc przez nas alkohol metylowy może być uważany za chemicznie czysty.

Osiągnięcie tak pomyślnych rezultatów co do wydajności i jakości alkoholu metylowego zachęciło nas do dalszych studjów technicznych nad otrzymywaniem CH_3OH z wysłodków buraczanych [34]).

6. Przypuszczenia co do budowy chemicznej substancyj pektynowych.

Wyżej, w Tablicy na str. 126, podaliśmy znalezione przez nas ilości grup charakterystycznych, zawartych w substancji pektynowej, oczyszczonej przez jednorazowe strącenie alkoholem, jak następuje:

---

33) Tables annuelles de constantes etc. II, 6 i 757 (1911), III, 9 i 10 (1912).

34) Studja te dały podstawę do odpowiednich zgłoszeń patentowych.

Grup gluk- i galakt-uronidowych — 50,0%
Grup pentozydowych — 22,3%
Grup—CH_3O, przelicz. na różnicę CH_2 [35]) — 1,8%
Dopisujemy do nich:
Pozostałe (nieokreślone) grupy — 25,9%
100%

Pozostałe (nieokreślone) grupy uważamy za grupy heksozydowe (glukozydowe, galaktozydowe). Jest to, zdaniem naszem, jedyne proste przypuszczenie, jakie tu uczynić możemy a zgodne ze znalezieniem w „kwasie pektynowym" z wysłodków buraczanych przez Ehrlich'a[21]) — galaktozy i kwasu *galakto*-galakturonowego.

Dla ułatwienia sobie dalszych wniosków, przeliczamy znalezione ilości głównych grup charakterystycznych na substancję pektynową, pozbawioną grup pentozydowych. Czynimy to tem śmielej, że i z własnych doświadczeń i z doświadczeń Ehrlich'a wiemy, że grupy pentozydowe w pierwotnej substancji pektynowej związane są luźno i nie wchodzą widocznie w skład podstawowej cząsteczki pektynowej.

Otrzymamy wtedy dla podstawowej substancji pektynowej skład następujący:

Grup gluk- i galakt-uronidowych — 64,3%
Grup heksozydowych — 33,3%
Grup—CH_3O, przelicz. na CH_2 [35]) — 2,4%

Przyjmując dla grup glukuronidowych wzór $(C_6H_8O_6)_n$ i M = 176
„ „ heksozydowych $(C_6H_{10}O_5)_n$ = 162
„ „ —CH_3O = 31

otrzymamy przez przeliczenie w 100 gr. substancji pektynowej:

dla grup glukuronidowych — 0,371 gr. cząst.
„ heksozydowych — 0,205 „
„ CH_3O— — 0,171 „

co dostatecznie jest zgodne z najprostszym stosunkiem cząsteczek:

grup glukuronidowych — 2 cząst.
grup heksozydowych — 1 „
grup—CH_3O — 1 „

---

[35]) Różnica: $-COOCH_3 - -COOH = CH_2$.

Mielibyśmy stąd najprostszy wzór podstawowej substancji pektynowej:

$$[(C_5H_8O_5CO)\ (C_5H_7O_4CO)\ (O.CH_3)\ (C_6H_{10}O_5)]_n + m\ H_2O.$$

Sprawdźmy ten wzór według znalezionej wyżej liczby estrowej = 321 cm.^{3} $\frac{n}{1}$ *NaOH* na 100 gr. substancji pierwotnej czyli 413 cm.^{3} $\frac{n}{1}$ *NaOH* na 100 gr. podstawowej (bezpentozydowej) substancji! Uwzględniając, że najprostszy wyżej wyprowadzony wzór zawiera 2 grupy *—COOH*, znajdujemy z obliczenia, przyjmując, że obydwie grupy są estrowo związane:

$$M = \frac{1000 \times 2 \times 100}{413} = 484.$$

zaś ze wzoru M = 528 (n = 1; m = 0).

Mamy więc dostateczną zgodność przyjętego wzoru z bezpośrednio określoną liczbą estrową.

Sprawę dalszego układu grup wewnątrz tej najprostszej cząsteczki można rostrzygnąć w sposób wysoce *prawdopodobny*, jak następuje.

Grupy CH_3O— niewątpliwie są estrowo związane z grupami *—COOH* kwasów heksuronowych [36]). Ponieważ na 1 grupę CH_3O— mamy dwie grupy *—COOH*, więc druga grupa *—COOH* może być albo wolna, (czego nie uważamy za wykluczone) bądź też związana z innemi grupami. To drugie przypuszczenie wydaje się nam słuszniejszem, a to ze względów następujących.

Liczba estrowa, wykazująca związane grupy *—COOH*, prowadzi do tej samej liczby grup *—COOH* w najprostszej cząsteczce, co ilościowe określenie grup glukuronidowych, mianowicie do 2-ch.

Znalezioną bezpośrednią kwasowość, wogóle nieznaczną, skłonni jesteśmy przypisywać raczej domieszkom, ewentualnie innym zawartym w cząsteczce substancji pektynowej grupom *—COOH* [może też —O—PO—$(OH)_2$?] poza grupami glukuronidowemi.

To samo dotyczy składników popiołu *(MgO, CaO)*: kładziemy je na karb bądź to zanieczyszczeń, bądź to innych, poza glukuronidowemi, grup kwasowych substancji pektynowej.

---

36) Kwasami heksuronowemi nazywamy aldehydopolyoksykwasy typu kwasu glukuronowego, pochodne od heksoz wogóle.

Rozumiemy więc, że badany przez nas związek pektynowy wolnych grup kwasowych, lub związanych w postaci soli, bądź to nie posiada, bądź też że leżą one poza granicami rozpatrywanego przez nas najprostszego wzoru.

Z jaką wtedy grupą i resztką związana jest (estrowo) druga grupa —*COOH*? Wiemy już, że nie z grupą —CH_3O, gdyż znaleziona ilość alkoholu metylowego wystarcza do związania jednej tylko grupy —*COOH*.

Pozostaje wtedy najprostsze przypuszczenie, że grupa *COOH* związana jest (estrowo) bądź to z grupą alkoholową (pierwszo- czy drugorzędową) bądź to z grupą aldehydową, (której, jak wiadomo, możemy przypisać, oprócz wzoru — $C{=}^{O}_{H}$ także wzór $-CH\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown OH\end{matrix}$), przyczem grupy alkoholowa lub aldehydowa należą do resztek węglowodanowych, a więc w najprostszym przyjętym przez nas wzorze albo do resztki heksozowej albo do resztki kwasu glukuronowego (galakturonowego).

Prowadziłyby te przypuszczenia do następujących np. wzorów najprostszych:

I. $[(C_5H_8O_4.COO.C_6H_{10}O_5)\ (C_5H_7O_4.COO.CH_3)]_n + mH_2O$,

II. $[(C_5H_8O_4.COO.C_5H_7O_4.COO.CH_3)\ (C_6H_{10}O_5)]_n + mH_2O$.

Do wyboru odpowiedniego wzoru oraz do dalszego poznania wiązań pomiędzy poszczególnemi resztkami wewnątrz najprostszej cząsteczki dopomogą nam niektóre rezultaty badań Ehrlich'a [21]).

Przez hydrolizę kwasową pierwotnego „kwasu pektynowego" udało się mu otrzymać jednozasadowy „galakto-galakturonowy" kwas, o wzorze $C_{12}H_{20}O_{12}$; kwas ten przez hydrolizę dawał galaktozę i kwas galakturonowy. Należy mu przypisać (według nas, na zasadzie danych Ehrlich'a) wzór

$$\begin{matrix}O\\H\end{matrix}{=}C.[CHOH]_4.CH_2.O.\underbrace{CH.[CHOH]_2.CH}_{O}.CHOH.COOH,$$

lub też

$$\begin{matrix}CH_2OH.CHOH.\underbrace{CH.[CHOH]_2.CH}_{O}\diagdown\\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad O\\ COOH.CHOH.\underbrace{CH.[CHOH]_2.CH}_{O}\diagup\end{matrix}$$

w zależności od tego, czy redukuje on płyn Fehlinga czy też nie, o czem Ehrlich nie mówi. Wtedy dla najprostszej cząsteczki („elementu") substancji pektynowej możemy przyjąć wzór:

$$[C_5H_8O_4 . CO—O—C_{11}H_{17}O_9 . COO . CH_3]_n + mH_2O$$
$$\text{(1)} \qquad \text{(2)}$$

wykazujący, że mamy tu: cząsteczkę kwasu heksuronowego, połączoną przez grupę —*COOH* (1) z cząsteczką kwasu heksoheksuronowego, w którym znów grupa *COOH* (2) związana jest z resztką CH_3OH [37]).

Wzór *brutto* przedstawiałby się jako:

$$(C_{19}H_{28}O_{17})_n + mH_2O.$$

Nie mamy dotychczas żadnej własnej analizy elementarnej sustancji pektynowej: uważaliśmy za zbyteczne spalanie substancji, co do których, wobec znacznej zawartości popiołu i pentozanów, nie mieliśmy żadnej jeszcze gwarancji indywidualnej czystości. Dla sprawdzenia więc przytoczonego wzoru uciekamy się do pracy Ehrlich'a: znajdujemy u niego, jako analizę kwasu pektynowego, najbardziej złożonej z otrzymywanych przez niego substancji, ale nie zawierającej już grup pentozydowych, skład następujący, o którym powiada on, że „jest on zgodnym dla kwasu pektynowego, otrzymanego z pektyny rozmaitych korzeni i owoców":

Znaleziono według analiz Ehrlich'a	Obliczono według wzoru $(C_{19}H_{28}O_{17})_n$	
C — 43,70%	43,55	
H — 5,45%	5,44	
O — 50,85%	51,03	Stosunek $\frac{O}{H} = 9{,}4$. [38])

[37]) Wzór ten tłumaczy nam także dobrze, dlaczego działanie ługu, nawet na zimno i w słabym roztworze, wywołuje znaczny spadek lepkości, świadczący o głębszej zmianie w budowie cząsteczki. Trudno przypuścić, ażeby tak głęboką zmianę mogło wywołać odczepienie tylko CH_3OH. Natomiast rozerwanie całej cząsteczki pektynowej w miejscu wiązania estrowego (1) dostatecznie nam tę zmianę tłomaczy.

[38]) Dla zestawienia przytaczamy też analizę „pektyny" wykonaną przed 80 laty przez Chodnew'a [Ann., 51, 355 (1844)]:

C = 43,75
H = 5,52
O = 50,73.

Dalsze rozwiązanie budowy cząsteczki podstawowej substancji pektynowej, której najprostszy „element" możemy uważać za wyjaśniony, wyniknąć może już głównie z poznania produktów częściowej odbudowy substancji pektynowej, odbudowy, urzeczywistnionej przez działanie rozmaitych czynników (kwasów, alkaljów, enzymów) i w rozmaitych warunkach. Aczkolwiek takie produkty odbudowy niejednokrotnie przez różnych autorów już były otrzymywane, jednakże, dla różnych względów, wskazanych w rozdziale 1-ym części I-ej, nie wiele rzucić one mogą światła na rozpatrywaną przez nas sprawę.

Produktem, który sprawę tę posuwa naprzód, jest dopiero wyodrębniony przez Ehrlich'a z kwasu pektynowego związek złożony, składający się wyłącznie z grup galakturonidowych, a więc o wzorze ogólnym:

$$[n\ C_5H_9O_5.COOH—(n—1)H_2O].$$

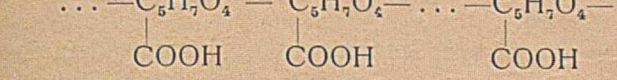
Ehrlich, na zasadzie wyłącznie analizy elementarnej, przypisuje mu wzór $4C_6H_{10}O_7 — 3H_2O = C_{24}H_{34}O_{25}$, i nazywa wobec tego *kwasem tetragalakturonowym*. Jest to, według Ehrlich'a, kwas czterozasadowy, a więc grupy *—COOH* są wolne; bardzo słabo redukuje płyn Fehling'a, a więc, jak mówi Ehrlich, „zdaje się, że kompleks ten utworzył się z 4-ch cząsteczek kwasu galakturonowego przez wyjście wody nie z pomiędzy grup karboksylowych, lecz z pomiędzy grup aldehydowych i alkoholowych z utworzeniem wiązań glukozydowych".

Własności kwasu tetragalakturonowego, które podaje Ehrlich, pozwalają się domyślać, że miał on raczej do czynienia ze związkiem o wiele bardziej złożonym, z „kwasem poligalakturonowym". Opisuje go Ehrlich, jako bezpostaciowy bezbarwny proszek, prawie *nierozpuszczalny w zimnej wodzie i kwasach mineralnych;* rozpuszcza się w rozcieńczonych alkaljach i z roztworów tych może być strącony przez kwasy; wyróżnia się *zdolnością do tworzenia* (gelu w postaci) *galarety lub śluzu".*

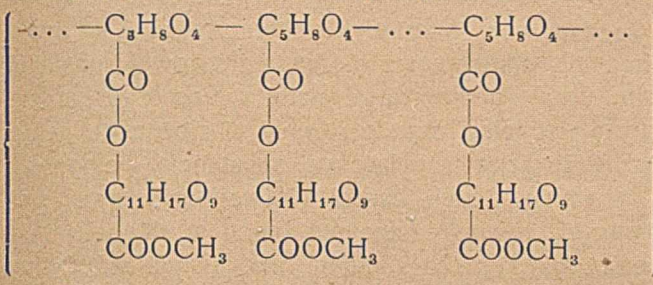
Z pierwotnego „kwasu pektynowego" otrzymuje się kwas „tetragalakturonowy" przez działanie nadmiaru *NaOH* na zimno, a więc najwidoczniej przez zmydlenie grup kwasowo-estrowych.

Otrzymanie przez odbudowę cząsteczki substancji pektynowej takiego związku typu poligalakturonidu, niezależnie od

liczby zawartych w nim cząsteczek kwasu galakturonowego, rzuca dalsze światło na budowę cząsteczki substancji pektynowej. Mamy prawo przyjąć w niej rdzeń poligalakturonidowy:



Ponieważ rdzeń otrzymuje się z pierwotnej cząsteczki przez zmydlenie ługiem, wolno przyjąć, zgodnie z wyżej przez nas ustalonemi poglądami, następujący wzór budowy podstawowej cząsteczki substancji pektynowej:



W rdzeniu galakturonidowym mamy tu wiązania karbonilowe (pomijamy na razie sprawę wolnej grupy karbonilowej jednej z dwuch skrajnych cząsteczek) pomiędzy *drugo*rzędowemi grupami alkoholowemi i grupami aldehydowemi, pierwszorzędowych grup alkoholowych niema, zastąpione są one przez grupy —COOH. Tem się może częściowo tłumaczy znaczna trwałość tych wiązań, do których rozerwania potrzebne jest ogrzewanie z kwasem pod ciśnieniem. Pomiędzy każdą grupą galakturonidową rdzenia, a grupą galakto-galakturonidową mamy wiązanie estrowe, odporne na ogrzewanie ze słabemi kwasami, ulegające jednak z łatwością działaniu alkaljów nawet na zimno. W resztce cząsteczki kwasu galakto-galakturonowego mamy między resztką galaktozy i kwasu galakturonowego zwykłe wiązanie karbonilowe (jak w laktozie lub maltozie), ulegające rozerwaniu przez działanie kwasów rozcieńczonych na gorąco. Grupy *—COOH* tego kwasu związane są z resztką *—O . CH_3*, wiązanie to łatwo ulega działaniu alkaljów. O wiązaniach pomiędzy poszczególnemi kompleksami, których może być w pierwotnej substancji pektynowej znaczniejsza liczba (n), nic nam na razie nie wiadomo.

Przytoczony wzór, zgodny ze wszystkiemi naszemi poprzedniemi założeniami, tłumaczy nam też dobrze, dlaczego przez hydrolizę otrzymujemy kwas poligalakturonowy. Czy powstaje obok niego kwas galakto-galakturonowy, tego z pracy Ehrlich'a nie widać. Otrzymał on ten ostatni kwas przez hydrolizę kwasową.

Grupy pentozydowe. Spróbujemy teraz wprowadzić do złożonej cząsteczki substancji pektynowej, pomijane dotychczas grupy pentozydowe, które w pierwotnej substancji pektynowej najprawdopodobniej przyjmowały udział, a częściowo od niej zostały oderwane przez hydrolizę w czasie wyciągania substancji pektynowej z wysłodków. Grupy te pentozydowe mamy: 1) w t. zw. oczyszczonej substancji pektynowej, t. j. otrzymanej przez strącenie alkoholem z pierwotnej surowej substancji pektynowej; te grupy pentozydowe mają wobec tego bardziej złożoną budowę, istniejąc czy to w postaci złożonego pentozanu, czy to w związku z właściwą substancją pektynową; 2) w t. zw. „arabanie", czyli części pierwotnej surowej substancji pektynowej, rozpuszczalnej na zimno w alkoholu wodnym, o stężeniu $\sim$ 75%; ten „araban" ma, jak już mówiliśmy, budowę bardziej prostą, prawdopodobnie dwu- lub czterocukrowca, oderwanego w czasie otrzymywania surowej substancji pektynowej od pnia macierzystego.

Stosunki ilościowe cząsteczek pentozydowych przedstawiają się jak następuje:

Na 100 cz. podstawowej substancji pektynowej (bezpentozydowej) mamy:

pentozydów, nierozpuszczalnych w alkoholu — 28,7%
pentozydów, rozpuszczalnych w alkoholu — 64,3% [39])
Razem 93,0%

Z cyfr tych, które, szczególniej ostatnia, nie mogą mieć pretensji do zbyt wielkiej ścisłości, wolno w każdym razie wyprowadzić wniosek następujący: z ogólnej ilości grup pentozydowych pierwotnej substancji pektynowej otrzymuje się, przy ostrożnej hydrolizie, odpowiadającej stosowanym przez nas warunkom wyciągania substancji pektynowej: ok. $^1/_3$ w postaci

[39]) Całej rozpuszczalnej w alkoholu substancji znaleźliśmy 86% o zawartości pentozanów = 75%.

bardziej złożonego nierozpuszczalnego w 75% alkoholu pentozanu, zaś ok. $^2/_3$ w postaci rozpuszczalnego w takim alkoholu mniej złożonego pentozanu, (np. arabinobiozy lub arabinotetrozy). Taki podział pentozanów wskazuje jakby na to, że w pierwotnej substancji pektynowej mamy do czynienia z pentozanem, zbudowanym na wzór przyjęty wyżej dla cząsteczki podstawowej substancji pektynowej, t. j.

$$[C_5H_8O_4 - C_{10}H_{16}O_8]_n + mH_2O,$$

czyli stosownie do wzoru:

$$\left[\begin{array}{ccccc} \ldots -C_5H_8O_4- & & C_5H_8O_4- & \ldots & -C_5H_8O_4- \ldots \\ | & & | & & | \\ C_{10}H_{16}O_8 & & C_{10}H_{16}O_8 & & C_{10}H_{16}O_8 \end{array}\right]_n + mH_2O$$

Mamy tu więc: bardziej odporny na hydrolityczne działanie słabych kwasów „rdzeń pentozanowy", w którym poszczególne resztki pentoz połączone są z sobą przez grupy aldehydowe i drugorzędowe alkoholowe. Każda zaś z tych resztek poszczególnych pentoz rdzenia przez swoją pierwszorzędową grupę alkoholową, związana jest z resztką pentobiozy; wiązania między rdzeniem pentozanowym i resztkami arabinobiozy są słabsze, aniżeli między resztkami pentozowemi w rdzeniu i łatwiej przez hydrolizę ulegają rozczepieniu.

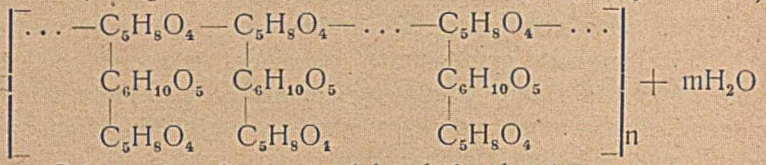
Taki pogląd na budowę kompleksu pentozanowego w pierwotnej substancji pektynowej zgadza się też z zasadniczym naszym poglądem na powstawanie pentoz z heksoz przez stadjum przejściowe kwasów heksuronowych. Z pierwotnego heksozanu, o wzorze:

$$\left[\begin{array}{ccccc} \ldots -C_6H_{10}O_5- & & C_6H_{10}O_5- & \ldots & -C_6H_{10}O_5- \ldots \\ | & & | & & | \\ C_{12}H_{20}O_{10} & & C_{12}H_{20}O_{10} & & C_{12}H_{20}O_{10} \end{array}\right]_n + mH_2O$$

wyobrażamy sobie, przez utlenienie (enzymatyczne), powstanie podstawowej substancji pektynowej o wzorze, jak wyżej.

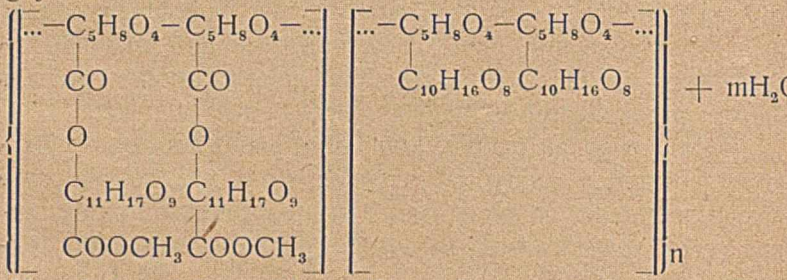
$$\left[\begin{array}{ccccc} \ldots -C_5H_8O_4- & & C_5H_8O_4- & \ldots & -C_5H_8O_4- \ldots \\ | & & | & & | \\ CO & & CO & & CO \\ | & & | & & | \\ O & & O & & O \\ | & & | & & | \\ C_{11}H_{17}O_9 & & C_{11}H_{17}O_9 & & C_{11}H_{17}O_9 \\ | & & | & & | \\ COOH & & COOH & & COOH \end{array}\right]_n + mH_2O$$

Z tej zaś substancji pektynowej przez oderwanie CO_2 z grup COOH z których w każdym „elemencie" jedna jest „wolna", druga zaś związana estrowo) otrzymuje się substancję:



Substancja taka zawierałaby obok rdzenia pentozanowego, powiązane z poszczególnemi jego resztkami pentozowemi, resztki dwucukrowca mieszanego: hekso-pento-biozy. Jest rzeczą wysoce prawdopodobną, że uda się wykryć tego rodzaju mieszane cukry wśród produktów hydrolizy pierwotnej substancji pektynowej. W każdym jednak razie obok nich niewątpliwie istnieją cukry złożone czysto pentozowe.

Na zakończenie rozdziału niniejszego podajemy przypuszczalny wzór pierwotnej substancji pektynowej, jakim go sobie wyobrażamy, na zasadzie wyłuszczonych w tym rozdziale poglądów:



Kompleks galakturonido-galakto-galakturonowy

Kompleks pentozydo-pento-pentozowy

Nie wdając się w dalsze tłumaczenie tego wzoru, który jest uzgodniony z poprzednio wypowiedzianemi przypuszczeniami, zwrócimy tu tylko uwagę na to, z jak wielce złożoną a zarazem ruchliwą, chemicznie „płynną", substancją mamy tu do czynienia. Mamy tu jakby całe miasto (amerykańskiego typu) podzielone na jednakowe dzielnice, a każdą z nich rozbudowaną według tego samego ogólnego planu. Mieszkańcy tego miasta (poszczególne resztki węglowodanowe) mają (prawdopodobnie) prawo przechodzić z jednego stanu do drugiego (z resztek heksozydowych do heksuronidowych, z heksuroni-

dowych do pentozydowych, a może i odwrotnie: z pentozydowych do heksuronidowych i heksozydowych), mogą zawierać mieszane małżeństwa (np. resztki heksozydowe z heksuronidowemi lub pentozydowemi), przechodzić z jednego rodu do drugiego (np. z rodu rdzenia galakturonidowego do glukuronidowego) i t. d. Poszczególne dzielnice — mogą być z sobą (pod względem administracyjnym) związane luźniej lub ściślej, mogą się nawet od siebie odłączyć zupełnie i rządzić odrębnie. W obrębie poszczególnych dzielnic podobne prawo przysługuje jednostkom mniejszym, aż do poszczególnych cukrów i kwasów włącznie. W tym organiźmie społecznym panuje mimo to ład i porządek; wszystkie wskazane zmiany zachodzą według określonych praw i prowadzą do określonego celu, potrzebnego w danym czasie dla państwa, którym jest organizm całej rośliny. Porządek ten ginie dopiero ze śmiercią rośliny czy jej części. Łatwo sobie wyobrazić, jak wielka w różnym czasie rozmaitość panować może w takiem mieście, pomimo, że ogólny plan jego pozostaje nienaruszony.

W rozdziale następnym będziemy mieli możność zapoznania się z dalszą genealogją mieszkańców tego miasta. W składzie ludności tego miasta wolno się domyśleć ożywionej imigracji i emigracji i stąd snuć wnioski o poważnej roli, jaką to miasto związków pektynowych odgrywać musi w życiu kraju, rośliny, czy części rośliny, w której skład wchodzą. O jednej z ich funkcji, funkcji przetwarzania heksoz(anów) na pektoz(an)y mieliśmy już sposobność kilkakrotnie mówić. Mieliśmy też już sposobność wskazania na inną funkcję, ogólnie im przyznaną: wiązania (przez „sklejanie") poszczególnych komórek rośliny między sobą. Snucie dalszych wniosków o ich roli fizjologicznej byłoby przedwczesne. Nie możemy się jednak powstrzymać od wypowiedzenia przypuszczenia, że odgrywają one rolę poważniejszą w tak zwanem oddychaniu roślin, czy to zwykłem (przy udziale tlenu powietrza) czy to t. zw. międzykomórkowem, oraz, w związku z utlenianiem przy oddychaniu, w sprawie wytwarzania t. zw. kwasów roślinnych, jako produktów utleniania cukrów.

7. Przypuszczenie o genetycznym związku między substancjami pektynowemi a skrobiami.

Na zasadzie materjału doświadczalnego, uzyskanego częściowo przez nas, a częściowo przez Fellenberga, Suarez'a i Ehrlich'a, a uzgodnionego przez nas z naszymi danymi, doszliśmy do przypuszczalnego wzoru substancji pektynowej, wyprowadzonego w końcu rozdziału poprzedniego. Wzór ten, pomijając wątpliwości, jakie nasuwa w niektórych częściach, nie daje nam jeszcze odpowiedzi na szereg pytań następujących: 1) jaka jest liczba „elementów" w poszczególnych „kompleksach"? 2) jaka jest liczba kompleksów w złożonej cząsteczce substancji pektynowej? 3) jakiemi wiązaniami połączone są z sobą poszczególne „kompleksy"? 4) jaka jest budowa „rdzeni" heksuronidowych czy pentozydowych? 5) czy i jakie istnieją jeszcze inne wiązania w złożonej cząsteczce substancji pektynowej oprócz uwyraźnionych w tym wzorze? i t. d.

Uzyskanie odpowiedzi na te trudne pytania w drodze doświadczalnej nie rychło zapewne nastąpić będzie mogło.

W tym stanie sprawy zapoznaliśmy się z pracą prof. Syniewskiego „O utlenieniu amylodekstryny" [39]). Przez utlenienie amylodekstryny bromem w obecności węglanu barowego otrzymał prof. Syniewski substancję o charakterze kwasowym, w której przez próbę z naftorezorcyną oraz przez określenie ilości furfurolu, wydzielanego przy gotowaniu z kwasem solnym (metodą Tollens'a), wykazał obecność około 34% grup glukuronidowych. Analiza elementarna otrzymanego kwasu, analiza soli i połączenia z fenilohydrazyną pozwalają przyjąć dla niego wzór $C_{216}H_{348}O_{198}$, uzgodniony z przyjętym (dawniej) przez autora wzorem dla amylodekstryny: $C_{216}H_{372}O_{186}$.

Autor, na zasadzie dawniejszych swoich badań nad budową skrobi (ziemniaczanej), przyjął dla niej wzór, który w skróceniu wypisuje w sposób następujący:

$$\left[\overline{(C_{18})\{>(C_{12})\}_3}\right]_4,$$

a w którym symbol, ujęty w klamry [], oznacza resztę amylogenową; (C_{18})—pierścień dekstrynowy, zawarty w każdej resz-

[39]) W. Syniewski, Roczniki Chemji, *2.*, 83 (1922).

cie amylogenowej, a symbol $>(C_{12})$ reszty maltozowe, związane z tym pierścieniem.

Obszerniej rozwinięty wzór ten dla jednej reszty amylogenowej wygląda jak następuje (nasza transkrypcja):

$$\left[\begin{array}{ccccc} \ldots C_6H_{10}O_5 & - & C_6H_{10}O_5 & - & C_6H_{10}O_5 \ldots \\ | & & | & & | \\ C_{12}H_{20}O_{10} & & C_{12}H_{20}O_{10} & & C_{12}H_{20}O_{10} \end{array}\right]$$

Wzór ten, jak to już na pierwszy rzut oka ocenić można, zbudowany jest analogicznie do przyjętego przez nas dla poszczególnych „kompleksów" substancji pektynowej. Mamy w nim „rdzeń heksozanowy" (pierścień dekstrynowy prof. Syniewskiego), a z każdą jego resztką heksozową związaną resztę heksobiozową (maltozową).

Kwas amylodekstrynowy, powstały przez utlenienie amylodekstryny bromem, wyobraża sobie prof. Syniewski zbudowanym jak następuje (nasza transkrypcja):

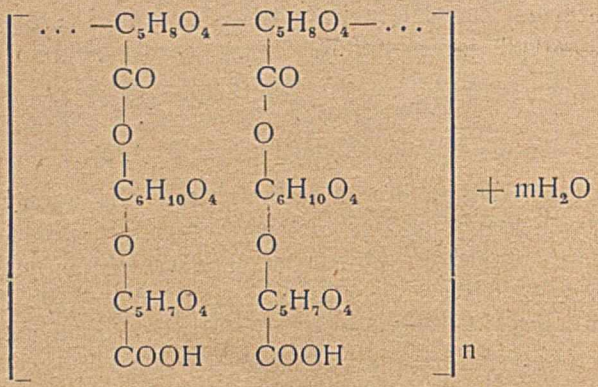
$$\left[\begin{array}{ccccc} C_6H_{10}O_5 & - & C_6H_{10}O_5 & - & C_6H_{10}O_5 \\ | & & | & & | \\ C_{11}H_{17}O_9 & & C_{11}H_{17}O_9 & & C_{11}H_{17}O_9 \\ | & & | & & | \\ COOH & & COOH & & COOH \end{array}\right]_4 + 6H_2O$$

Mamy tu jeszcze bliższą analogję z budową podstawowej cząsteczki substancji pektynowej, ujętą według naszych wyobrażeń.

Różnica polega na tem, że kwas amylodekstrynowy (I) posiada rdzeń heksozydowy, właściwa substancja pektynowa (II) — heksuronidowy, co uwidoczniają raz jeszcze wzory:

$$\left[\begin{array}{ccccc} C_5H_8O_4 & - & C_5H_8O_4 & - & C_5H_8O_4 \\ | & & | & & | \\ CH_2 & & CH_2 & & CH_2 \\ | & & | & & | \\ O & & O & & O \\ | & & | & & | \\ C_6H_{10}O_4 & & C_6H_{10}O_4 & & C_6H_{10}O_4 \\ | & & | & & | \\ O & & O & & O \\ | & & | & & | \\ C_5H_7O_4 & & C_5H_7O_4 & & C_5H_7O_4 \\ | & & | & & | \\ COOH & & COOH & & COOH \end{array}\right]_4 + 6H_2O$$

I. Kwas amylodekstrynowy pr. Syniewskiego w naszej transkrypcji.



II. Podstawowa substancja pektynowa, podług naszego wzoru.

Jest więc według tych wzorów kompleks substancji pektynowej dalszym produktem utleniania kompleksu kwasu amylodekstrynowego.

Opierając się na tej całkowitej analogji w budowie kompleksów skrobi (amylodekstryny) i produktu częściowego jej utleniania — kwasu amylodekstrynowego — z jednej strony, a kompleksu podstawowej substancji pektynowej z drugiej strony, oraz zgodnie z wypowiedzianym przez nas oddawna (w r. 1912) poglądem na heksuronidy (glukuronidy) jako na substancje przejściowe od heksozanów do pentozanów, czyli jako na produkty utleniania heksozanów, ośmielamy się wypowiedzieć tu przypuszczenie, że podstawowa substancja pektynowa jest produktem utleniania skrobi i odwrotnie, że skrobia jest produktem odtleniania podstawowej substancji pektynowej, i że obydwa te procesy tworzenia substancji pektynowych ze skrobi i odwrotnie, zachodzić mogą w roślinach pod wpływem utleniających i odtleniających enzymów.

Ujęliśmy tu sformułowanie naszej tezy w *najogólniejszej* formie, którą w dalszym ciągu odpowiednio wypadnie ograniczyć. Ograniczenie pierwsze dotyczyć musi podstawowych heksoz, które biorą udział w budowie cząsteczki skrobi z jednej strony, a substancji pektynowej z drugiej. Heksozą tą w zwykłych gatunkach skrobi jest d-glukoza, w substancjach pekty-

nowych przedewszystkiem d-galaktoza. Wiadomo nam jednak, że w całym szeregu roślin miejsce skrobi, jako substancji zapasowej, zastępują „galaktany", węglowodany złożone, wielce zbliżone do skrobi glukozowej; z drugiej strony, według podanego przez nas wyżej w części I zestawienia danych różnych autorów substancje pektynowe zawierają oprócz kompleksów galaktozowych także kompleksy glukozowe. Istnieją też niewątpliwie kompleksy mieszane np. gluko-galaktozowe [40]). Wysoce prawdopodobnem jest zachodzenie w świecie roślin (i u zwierząt) reakcji przejścia od jednych heksoz do drugich; przejście to dla trójcy: d-glukoza, d-fruktoza i d-mannoza łatwe jest do urzeczywistnienia już we szkle (pod wpływem słabego stężenia jonów *OH'* w roztworze wodnym [41]); przejście od d-glukozy do d-galaktozy bezpośrednio urzeczywistnić się (dotychczas) nie udaje; pod wpływem ogrzewania odpowiednich kwasów heksonowych z pirydyną zachodzi przekształcenie kwasu d-glukonowego w d-mannonowy, kwasu zaś d-galaktonowego w d-talonowy.

W skład substancji pektynowej, jak widzieliśmy, wchodzą obok podstawowych kompleksów heksozo - heksuronidowych także kompleksy pentozowe, zbudowane według tego samego planu, co pierwsze, a więc jakgdyby, w szerokiem znaczeniu tego słowa, „skrobie pentozowe". Skrobia zwykła kompleksów pentozowych nie zawiera. Jednakże znamy w świecie roślin cały szereg węglowodanów złożonych o typie mieszanym: heksozano-pentozanowym (np. tak zwane hemicelulozy); substancje te w budowie swojej prawdopodobnie zbliżone są do skrobi właściwej. Substancje pektynowe są prawdopodobnie produktem przejściowym od zwykłych skrobi heksozanowych do mieszanych heksozano-pentozanowych. Przyjąwszy przypuszczenie o związku genetycznym między substancjami pektynowemi a skrobiami (w szerszem znaczeniu tego słowa), moglibyśmy spróbować dać odpowiedź na pytania, postawione na

---

40) W nieogłoszonych drukiem badaniach naszych nad „inuloidami" bulwy ziemnej, udało nam się wykazać wśród nich sacharozę (otrzymaną przez nas w substancji, w czystym stanie), a więc element kompleksu mieszanego gluko-fruktozowego.

41) C. A. Lobry de Bruyn i W. Alberda von Ekenstein, Ber., 28, 3078 (1895).

początku niniejszego rozdziału, opierając się na badaniach i wnioskach pr. Syniewskiego co do budowy skrobi ziemniaczanej [42]).

Uważamy jednak za przedwczesne snucie dalszych wniosków o budowie związków pektynowych w tem stadjum badań, kiedy nawet najprostszy podstawowy wzór, sformułowany na str. 114, nie może być uważany za dostatecznie pod względem doświadczalnym udowodniony. Cały szereg „przypuszczeń", wątpliwości oraz rozbieżności pomiędzy danemi naszemi, a innych autorów, musi uprzednio być usunięty. Nowy materjał doświadczalny musi być w dalszym ciągu zebrany według pewnego planu, do ułożenia którego dopomogą nam wystawione przez nas przypuszczenia i wzory.

Badania nasze nad związkami pektynowemi prowadzimy dalej w kierunku poznania budowy tych ciał przez badanie produktów odbudowy pierwotnej substancji na drodze hydrolizy (przez kwasy, alkalja i enzymy) oraz produktów odtlenienia.

Warszawa, Politechnika, w Grudniu 1922 r.

Streszczenie.

Wstęp. Po wykryciu w buraku cukrowym glukuronidu kwasu żywicowego autor w r. 1911 wypowiedział przypuszczenie o domniemanej roli kwasu glukuronowego w roślinach, jako produktu przejściowego od heksoz do pentoz, popierając później tę hypotezę przez otrzymanie metyloglukoronidu jako produktu utlenienia metyloglukozydu. W r. 1912 autor wykazał obecność w oczyszczonej substancji pektynowej otrzymanej z buraka, obok heksoz i pentoz, grupy kwasu glukuronowego, zaznaczając w ten sposób drogę do poznania budowy związków pektynowych i wyjaśnienia ich roli fizjologicznej.

Część I, wykonana wspólnie z p. Eug. Smoleńską.

1) Podany jest stan chemji związków pektynowych do r. 1913. Omówione są szczegółowiej prace Frémy i Chod-

[42]) W. Syniewski, Rozprawy Akad. Um. A., 39, 28 i 42, 216.

new'a, Scheibler'a, Herzfeld'a, Tollens'a i inn. Prace te naogół nie prowadzą do określonych wniosków ani co do sposobów otrzymywania związków pektynowych ani tembardziej co do ich składu i budowy.

2) Opisane są liczne próby, wykonane przez autora w celu opracowania metody otrzymywania związków pektynowych, możliwie mało zmienionych, z wysłodków buraczanych. Jako kryterjum do ocenienia stopnia zmiany służyły wiskozymetryczne określenia lepkości. Próby te doprowadziły do wniosków następujących: a) stosowanie roztworów alkalicznych daje produkty dalszej odbudowy o niskiej lepkości; b) stosowanie wody lub rozcieńczonych kwasów daje lepsze rezultaty; c) najlepsze rezultaty daje stosowanie rozcieńczonych roztworów mocnych kwasów mineralnych (H_2SO_4, HCl), użytych w takiej ilości, ażeby po zobojętnieniu soli słabych kwasów organicznych, zawartych w wysłodkach, otrzymać nieznaczny nadmiar wolnego kwasu mineralnego; d) otrzymane roztwory substancji pektynowych przed zagęszczeniem winny być zobojętnione w takim tylko stopniu, ażeby usunąć wolny kwas mineralny; dalsze zobojętnianie prowadzi do otrzymania substancji o niskiej lepkości. Według metody, opartej na tych wnioskach, autor otrzymuje surową substancję pektynową w ilości 45-50% na wagę suszonych wysłodków, o lepkości roztworów znacznie przewyższającej roztwory gumy arabskiej i o wysokiej sile klejącej.

3) Surową substancję pektynową, oczyszczono przez strącanie wodnego roztworu 3-4 krotną ilością alkoholu i przez dializę. Oczyszczona substancja (wydajność ok. 60% od surowej), otrzymana w postaci białego suchego proszku, posiada w roztworach bardzo wysoką lepkość, przewyższającą wielokrotnie lepkość gumy arabskiej; płynu Fehling'a nie redukuje; daje wyraźną reakcję z naftorezorcyną na kwas glukuronowy; z *NaOH* w roztworze daje charakterystyczne żółte zabarwienie, a przy większem stężeniu ścina się na galaretę.

4) Przez hydrolizę oczyszczonej substancji pektynowej z 1%-ym H_2SO_4 (po uprzednim działaniu *NaOH*) w autoklawie w 125-130° i strącenie roztworu, po usunięciu H_2SO_4, przez zasadowy octan ołowiu otrzymano nierozpuszczalną sól ołowiową, która rozłożona siarkowodorem dała roztwór, odtleniający

płyn Fehling'a i dający silną i czystą reakcję z naftorezorcyną na kwas glukuronowy. W ten sposób ostatecznie udowodniona została obecność w oczyszczonej substancji pektynowej kwasu glukuronowego i opracowana metoda do otrzymania tego kwasu.

Część II-ga, opracowana wspólnie z p. A. Komornicką i p. W. Stypińskim.

Przez rozważania natury teoretycznej, uwzględniające budowę przestrzenną d-galaktozy i l-arabinozy oraz d-glukozy i l-ksylozy, wobec znacznej zawartości w substancjach pektynowych d-galaktozy i l-arabinozy, autor doszedł do wniosku, że w substancji pektynowej obecny jest z kwasów heksuronowych głównie kwas d-galakturonowy.

1) Surowa substancja pektynowa, otrzymana z wysłodków buraczanych, według metody, opracowanej w I części, została rozdzielona przez strącenie alkoholem z wodnego roztworu na: a) część nierozpuszczalną w 75% alkoholu („oczyszczona substancja pektynowa"), w ilości 60% od substancji surowej, i b) część rozpuszczalną w alkoholu, w ilości ok. 40%. Pierwsza zawiera całą prawie ilość kwasu galakturonowego, jest więc „galakturonidem", druga kwasu galakturonowego nie zawiera prawie zupełnie, a składa się prawie wyłącznie z resztek arabinozy, jest więc „arabanem". Ten „araban" badany jest w dalszym ciągu przez p. A. Komornicką. Jest to cukier złożony, skręcający wlewo; z łatwością ulega hydrolizie, po której skręca wprawo, i daje głównie l-arabinozę.

2) Podane jest zestawienie nowych (1914—1919) prac nad związkami pektynowemi, nieznanych autorowi przy wykonaniu poprzednich części pracy. Z prac tych najważniejsze wykonane zostały: a) przez Th. v. Fellenberg'a, który wykazał obecność w rozmaitych związkach pektynowych alkoholu metylowego w postaci estru kwasowego; b) przez Suarez'a, który otrzymał (1917 r.) kwas d-galakturonowy, jako produkt hydrolizy substancji pektynowej z cytryny i c) przez F. Ehrlich'a, który wśród produktów odbudowy związków pektynowych wykrył kwas galakto-galakturonowy i tetragalakturonowy.

3) Podane są dalsze próby otrzymywania surowej substancji pektynowej z wysłodków buraczanych, prowadzące do

następującego wniosku: przejście do wodnego roztworu pierwotnej substancji pektynowej, nierozpuszczalnej w wodzie, jest wynikiem procesu hydrolitycznego, do osiągnięcia którego wystarcza krótkotrwałe ogrzewanie wysłodków z wolnym kwasem mineralnym o stężeniu ok. $\frac{1}{200}$ norm.

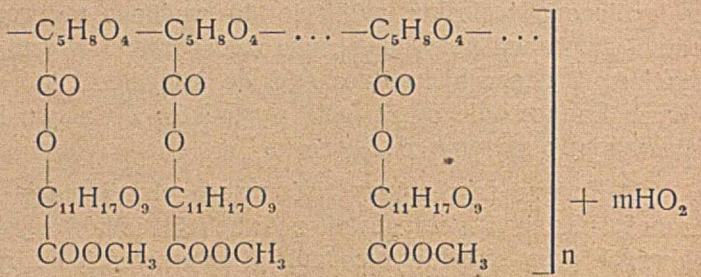
4) Podane są rezultaty ilościowego określenia w oczyszczonej substancji pektynowej, z dwuch gatunków wysłodków, głównych grup składowych: popiołu, kwasowości, liczby estrowej, grup pentozydowych, gr. galaktozowych, gr. heksuronidowych, gr. metoksylowych, oraz lepkości roztworów. Na 100 cz. suchej bezpopiołowej substancji otrzymano przeciętnie: kwasowość—70 cm.^{3} $\frac{n}{1}$ *NaOH*, liczba estrowa — 321 cm.^{3} $\frac{n}{1}$ *NaOH* grup pentozydowych—22,3%, grup galaktozowych—42,3%, grup heksuronidowych—50,0%, $-CH_3O$—4,1%.

5) a) zbadano przebieg zmydlania substancji pektynowej rozcieńczonym roztworem *NaOH*, na zimno i na gorąco (75°). Otrzymane dane prowadzą do wniosku, że zmydlanie następuje z wielką łatwością, z ilością ługu nieznacznie przewyższającą teoretycznie niezbędną, w rozcieńczeniu ok. $\frac{n}{50}$: w 75°—po kilkunastu minutach, w 20°—po 2—3 godzin; b) określono zawartość alkoholu metylowego w wysłodkach, wynoszącą 0,8—0,9%; znaleziono, że substancja pektynowa, otrzymana z wysłodków, poddanych działaniu *NaOH*, wskutek dalekiej odbudowy, posiada nieznaczną lepkość; c) otrzymano przez zmydlanie znaczniejszej ilości wysłodków alkohol metylowy w substancji, w ilości ok. 0,7% na wysłodki, o p. wrz. 64,5 — 65°, $n_D^{15°} = 1{,}3306$ i d $15°/4° = 0{,}7959$, a więc w postaci chemicznie czystej.

6) Na zasadzie dotychczasowych badań własnych nad związkami pektynowymi, autor dochodzi do następującego najprostszego wzoru dla podstawowej substancji pektynowej (bezpentozydowej):

$$[(C_5H_8O_5 . CO)\{(C_6H_{10}O_5)(C_5H_7O_4 . CO)(O . CH_3)\}]_n + m H_2O$$

a z uwzględnieniem badań Ehrlich'a nad produktami odbudowy — do wzoru:



w którym rdzeń galakturonidowy związany jest estrowo z metoksylowanemi resztkami kwasu galakto-galąkturonowego.

Obok kompleksów galakto-galakturonidowych należy przypuścić istnienie kompleksów gluko - glukoronidowych oraz w pierwotnej cząsteczce kompleksów pentozydowych. Kompleksy hekso - heksuronidowe (właściwe kompleksy pektynowe) są przejściowemi od heksozydowych do pentozydowych.

7) Przez porównanie przypuszczalnego wzoru budowy dla podstawowej substancji pektynowej ze wzorami, przyjętemi przez Syniewskiego dla skrobi, oraz uwzględniając otrzymanie przez Syniewskiego przez utlenienie amylodekstryny kwasu „amylodekstrynowego", zawierającego grupy glukuronidowe, wolno dojść do wniosku, że substancje pektynowe są produktem utlenienia heksozanów typu skrobi.

Kazimierz Smoleński.

Próby otrzymywania metylo-glukuronidu przez utlenianie metylo-glukozydu.

Kwas d-glukuronowy, jak wiadomo, nie może być otrzymany przez utlenianie *d*-glukozy, w tych czy innych, nawet najdelikatniejszych, warunkach; naskutek wielkiej wrażliwości grupy aldehydowej na utlenianie, otrzymuje się przy utlenianiu *d*-glukozy początkowo kwas *d*-glukonowy, a przez energiczne utlenianie kwas *d*-cukrowy:

$$\overset{O}{H}\equiv C-[CHOH]_4.CH_2OH + {}^1/_2O_2 \longrightarrow COOH.[CHOH_4].CH_2OH$$

d-glukoza → kwas *d*-glukonowy.

$$\overset{O}{H}\equiv C-[CHOH]_4.CH_2OH + O_2 \longrightarrow COOH.[CHOH]_4.COOH + H_2O$$

d-glukoza → kwas *d*-cukrowy.

Jedyną syntetyczną metodą otrzymywania kwasu *d*-glukuronowego była metoda, podana przez E. Fischer'a [1]), polegająca na odtlenianiu kwasu *d*-cukrowego:

$$COOH.[COOH]_4\,COOH + H_2 \longrightarrow \overset{O}{H}\equiv C.[CHOH]_4.COOH + H_2O$$

kwas *d*-cukrowy → kwas *d*-glukuronowy.

Metoda ta, uciążliwa w wykonaniu, dawała znikome wydajności.

W pracy swojej „Entstehung der Glukuronsäure im Organismus" E. Fischer [2]), zastanawiając się nad sprawą powstawania kwasu glukuronowego w organizmach zwierzęcych, dochodzi do przypuszczenia, że tworzy się on z *d*-glukozy przez utlenienie (we krwi), po uprzedniem jednakże związaniu grupy aldehydowej z resztką odpowiedniego związku, czyli po uprzedniem wytworzeniu glukozydu: ponieważ grupa aldehydowa obroniona jest w glukozydzie przez grupę, z którą jest związana,

---

[1]) Ber., *24*, 521 (1891).
[2]) Ber., *24*, 524 (1891).

przeto utlenieniu ulega pierwszorzędowa grupa alkoholowa i otrzymuje się „glukuronid", odpowiadający danemu glukozydowi.

Fischer nie uczynił nic, ażeby sprawdzić to swoje przypuszczenie.

Pracując nad glukuronidem kwasu żywicowego, zawartym w buraku [3]), uczyniliśmy (w r. 1914—15, wspólnie ze słuchaczką Instytutu Politechnicznego dla Kobiet w Petersburgu, p-ną S. Lifszycówną [4]) próby otrzymywania metyloglukuronidu ze wspomnianego glukuronidu kwasu żywicowego, a to w sposób następujący. Zauważyliśmy, że rozczepienie glukuronidu kwasu żywicowego zachodzi z łatwością w roztworze alkoholu etylowego lub metylowego przez działanie nieznacznych ilości stężonego kwasu siarkowego lub solnego, przyczem przesącz, po odcedzeniu krystalicznego kwasu żywicowego, nie redukuje prawie zupełnie płynu Fehling'a; wytłumaczyliśmy sobie ten fakt w ten sposób, że przy rozczepianiu w roztworze alkoholowym zachodzi równocześnie zastąpienie reszty kwasu żywicowego w glukuronidzie przez resztę alkoholu, a więc utworzenie odpowiedniego alkilo - glukuronidu nieodtleniającego płynu Fehling'a, np.

$$C_{28}H_{44}O_9 + CH_3OH \longrightarrow C_{22}H_{36}O_2 +$$

glukuronid — kw. żywicowy.

$$+ CH_3 . O . CH . CHOH . CHOH . CH . CHOH . COOH$$

metyloglukuronid.

Przedsięwzięte badanie dało odpowiedź, zgodną z naszemi przypuszczeniami, z tą tylko różnicą, że produktem bezpośrednio przez taką „alkoholizę" otrzymanym, był ester alkiloglukuronidu np. ester metylowy metyloglukuronidu, którego otrzymanie łatwo jest sobie, w warunkach reakcji, wytłumaczyć:

---

[3]) K. Smoleński, Z. f. physiol. chem. *71*, 266 (1911); Gazeta Cukrownicza, *36*, p. 45 (1911); i *38* (1913); porównaj też „O glukuronidach roślinnych", Roczniki Chemji, *1*, 382 (1921).

[4]) Rękopis tej pracy pozostał w Petersburgu; streszczamy ją tu według posiadanych krótkich notatek.

$$CH_3.O.\overline{CH.(CHOH)_2.CH}.CHOH.COOH + CH_3OH \longrightarrow$$

$$\longrightarrow H_2O + CH_3.O.\overline{CH.(CHOH)_2.CH}.CHOH.COO.CH_3$$

ester metylowy metyloglukuronidu.

Z estru tego przez zmydlanie przy ogrzewaniu z roztworem wodorotlenku barowego otrzymywaliśmy metyloglukuronid w roztworze wodnym; przeprowadzaliśmy go w sól brucynową i w tej postaci otrzymywaliśmy go z roztworu alkoholowego w stanie krystalicznym. Analizy i reakcje otrzymanej soli zgadzały się zupełnie z odpowiedniemi danemi dla soli brucynowej metyloglukuronidu.

Zachęciło to nas do dalszych badań nad alkilo-glukuronidami i nasunęło, jako jedno z pierwszych zadań do rozwiązania, próby otrzymania metyloglukuronidu z metyloglukozydu. Zastanawiając się nad sprawą tworzenia kwasu glukuronowego w organizmach roślinnych, doszliśmy do wniosku, zbliżonego do wskazanego przypuszczenia Fischer'a co do powstawania kwasu glukuronowego w organizmach zwierzęcych, tłumacząc sobie np. powstawanie glukuronidu kwasu żywicowego przez (enzymatyczne) utlenianie odpowiedniego glukozydu; mieliśmy więc nadzieję przez otrzymanie metyloglukuronidu przy utlenianiu metyloglukozydu znaleść argumenty, popierające przypuszczenia Fischer'a i nasze.

Odpowiednie doświadczenia wykonaliśmy wspólnie z p. A. Porojkowym w pracowni Instytutu Technologicznego w Petersburgu, *w r. 1915.* Aczkolwiek nie możemy uważać ich za ukończone, decydujemy się na podanie osiągniętych rezultatów do druku. Niemożność otrzymania z Petersburga rękopisów naszych i preparatów, odnoszących się do badań nad glukuronidami, oraz rozpoczęcie obszernych badań w innych dziedzinach, odsuwają ciąg dalszy tych badań na nieokreślony, a daleki termin.

1. Otrzymywanie metyloglukozydu.

Otrzymywanie potrzebnego nam metyloglukozydu uskuteczniliśmy, korzystając z metody, podanej przez E. Fischer'a[4]. 100 gr. czystej krystalicznej d-glukozy rozpuszczono przez gotowanie z chłodnicą zwrotną w 400 gr. czystego (bezacetonowego) alkoholu metylowego, uprzednio, po wysuszeniu wapnem, nasyconego suchym chlorowodorem w ilości 0,25%. Otrzymany roztwór, rozlany do 15 rur zalutowanych, ogrzewano przez 50 godzin we wrzącej łaźni wodnej. Po zagęszczeniu otrzymanego roztworu do $^1/_3$ objętości zarażono go kryształkiem metyloglukozydu, który wywołał obfitą krystalizację. Po odcedzeniu kryształów na lejku Büchnera z otrzymanego przesączu otrzymano przez zagęszczenie jeszcze pewną ilość kryształów. Pierwsze i drugie kryształy przekrystalizowano z alkoholu etylowego, otrzymując 54 gr. czystego α-metyloglukozydu, nie odtleniającego płynu Fehlinga, o p. t. 165°. Przesącz odparowano pod próżnią do stanu suchości i ponownie poddano go działaniu alkoholu metylowego z 0,25% *HCl*, jak wyżej. Otrzymano w ten sposób jeszcze 8 gr. nieco mniej czystego metyloglukozydu. Wydajność ogólna, wynosząca 62 gr., odpowiada 57% od teorji.

2. Próby utleniania metylo-glukozydu za pomocą bromu.

Zanim przejdziemy do opisu prób, zauważymy, że teoretycznie biorąc, utlenianie metyloglukozydu doprowadzić może, zależnie od ilości środka utleniającego i warunków reakcji, [w przypuszczeniu jednak, że wiązanie metyloglukozydowe nie ulega rozerwaniu], do następujących 3-ch produktów reakcji:

$$1)\ CH_3O-\underbrace{CH-CHOH-CHOH-CH}_{O}-CHOH-CH_2OH + {}^1/_2 O_2 \rightarrow H_2O + CH_3O-\underbrace{CH-CHOH-CHOH-CH}_{O}-CHOH.C{\equiv}^{O}_{H}$$

a więc do glukozydowej pochodnej „cukru" prostego o dwuch grupach aldehydowych: $^{O}_{H}{=}C-[CHOH]_4.C{=}^{O}_{H}$; cukry takie, o ile

[4]) E. Fischer, Ber., *28*, 1151 (1895).

nam wiadomo, nie są znane; powstawanie ich w naszych warunkach należy uznać za wątpliwe, choć nie wykluczone;

2) $CH_3O-CH-CHOH-CHOH-CH.CHOH.CH_2OH+O_2 \rightarrow$

$\quad |\text{———————}O\text{———————}|$

$H_2O + CH_3O-CH-CHOH-CHOH-CH-CHOH.CHOH$

$\quad |\text{———————}O\text{———————}|$

metyloglukuronid

3) $CH_3O-CH-CHOH-CHOH-CH-CHOH.COOH \rightarrow CO_2+$

$\quad |\text{———————}O\text{———————}|$

metyloglukuronid

$CH_3O-CH-CHOH-CHOH-CH.CH_2OH$

$\quad |\text{———————}O\text{———————}|$

metylopentozyd.

Ta ostatnia reakcja jest zupełnie możliwa i zachodzi, jak przypuszczamy, w roślinach, stanowiąc most przejściowy od heksoz do pentoz, np. od *d*-galaktozy przez kwas *d*-galakturonowy do *l*-arabinozy [5]).

Próba I-sza. Do 3 gr. metyloglukozydu, rozpuszczonych w 10 cm.^{3} wody, w temperaturze 10°—15° dodawano roztworu 5, 6 gr. sody i 2, 4 gr. bromu (po kropli, wstrząsając). Po godzinnem staniu zobojętniono roztwór kwasem octowym, nadmiar bromu zniszczono przez dodanie kwaśnego siarczynu sodowego. Otrzymany roztwór redukował płyn Fehling'a i dawał wyraźną *reakcję z naftorezorcyną na kwas glukuronowy.*

Ilość bromu w 1-szej próbie, odpowiadała 1. Molowi na cząsteczkę glukozydu; utlenienie do glukuronidu wymaga 2 Moli bromu.

Próba II-ga. Poprzedni roztwór utleniano dalej przez wprowadzenie drugiej cząsteczki bromu, po dodaniu węglanu wapnia dla zobojętnienia tworzącego się *BrH.* Mieszaninę wstrząsano przez 15 godzin. Poczem, po usunięciu nadmiaru bromu, dopełniono w kolbce do kreski 100 cm.^{3} i brano po 20 cm.^{3} na określenie furfurolu, wydzielanego przy gotowaniu z 12% kwasem solnym, według metody Tollens'a i Kröber'a.

---

[5]) Przypuszczenie to wypowiedzieliśmy po raz pierwszy w referacie, wygłoszonym na II gim Mendelejewskim Zjeździe Chemików Polskich w Petersburgu, w r. 1911; patrz dalej: K. Smoleński, Gazeta Cukrownicza, *38,* (1913) i *52,* 201 (1920), Roczniki Chemji, *1,* 382 (1920).

Ważąc otrzymany furfurolofloroglucyd i mnożąc ilość jego przez 3, wyliczano zawartość kwasu glukuronowego[6]). Znaleziono 12% laktonu kwasu glukuronowego na wagę wziętego metyloglukozydu.

3. Próby utleniania metylo-glukozydu za pomocą nadtlenku wodoru.

Przekonawszy się przez utlenianie bromem, że metyloglukozyd daje przy utlenianiu metyloglukuronid, przeszliśmy do prób utleniania nadtlenkiem wodoru. Do prób tych pociągała nas chęć zbliżenia się do procesów, zachodzących w żywych organizmach, w których utlenianie zachodzi przez działanie oksydaz, aktywujących tlen powietrza. Mieliśmy też na względzie łatwość wydzielenia metyloglukuronidu po utlenieniu: przy utlenianiu nadtlenkiem wodoru nie wprowadzamy do roztworu żadnych obcych substancji.

Próba III-cia. Na 1 gr. metyloglukozydu wzięto 10 cm.³ wody i 1,74 gr. (1 Mol) 10% roztworu H_2O_2 (z „Perhydrolu"); ogrzewano przez ½ godz. na siatce, póki wydzielały się pęcherzyki gazu. Otrzymany roztwór redukował (słabo) płyn Fehlinga i dawał reakcję Tollens'a na kwas glukuronowy.

Próba IV. W dalszych próbach, w celu przyśpieszenia reakcji, z myślą, że da się ona wykonać wtedy w temperaturze pokojowej lub przynajmniej 30°—40° (temperaturze organizmów zwierzęcych), zastosowaliśmy dodawanie katalizatorów utleniających. Wypróbowaliśmy dodawanie: $Mn(OH)_2$ (świeżo strąconego), $Fe(OH)_3$ (również świeżo strąconego) i koloidalnego palladu metalicznego.

Do — 2 gr. metyloglukozydu + 17 gr. wody dodano nie-

---

[6]) Zastosowana metoda dałaby ścisłe rezultaty tylko w przypadku nieobecności pentoz; ponieważ obecność ich, jak to widzieliśmy wyżej, była prawdopodobna, należało uzupełnić analizę przez określenie ilości CO_2, wydzielającego się przy tworzeniu się furfurolu z kwasu glukuronowego, metodą Lefèvre'a i Tollens'a (porównaj Biochemische Arbeitsmethoden, II, 139 (1909). Metodę tę zastosowaliśmy z powodzeniem w badaniach naszych nad związkami pektynowemi, które zawierają grupy galakturonidowe obok pentozydowych.

wielką ilość $Mn(OH)_2$ i węglanu wapnia (w celu zobojętniania powstających kwasów) oraz 3,4 gr. 10% H_2O_2.

Po wstrząsaniu w przeciągu 20 godz. w temperaturze pokojowej — roztwór nie dawał reakcji z naftorezorcyną; po dalszych 20 godzinach reakcja z ZnJ_2 i krochmalem nie wykryła nadtlenku wodoru, roztwór jednak nie wykazał kwasu glukuronowego.

Wtedy dodano powtórnie 3,4 gr. 10% H_2O_2 i prowadzono reakcję w 40°—45°; po 10 godz. — reakcji na kwas glukuronowy nie wykryto. Wtedy ogrzewano dalej przez 5 godz. w 75° — jednakże i teraz reakcji na kwas glukuronowy nie otrzymano.

Wobec tego zaprzestano dalszych prób z $Mn(OH)_2$. Sądzimy dzisiaj, przeglądając swoje notatki, że niepowodzenie tłumaczy się przez to, że $Mn(OH)_2$, jako nierozpuszczalny osad, nie wywiera działania katalitycznego, — zastosowanie zamiast $Mn(OH)_2$ jakiejkolwiek rozpuszczalnej soli manganu lub przynajmniej niedodawanie $CaCO_3$, który przeszkadzał przejściu $Mn(OH)_2$ do roztworu, prawdopodobnie dałoby rezultat dodatni.

Próby z zastosowaniem koloidalnego paladu nie doprowadziły również do pożądanego skutku. W temperaturze pokojowej H_2O_2 szybko, bo już po 3-ch godzinach, uległ rozkładowi, tlen wydzielił się jednak głównie w postaci cząsteczkowej, a roztwór reakcji na kwas glukuronowy nie wykazał.

Próba V. Natomiast zastosowanie, jako katalizatora, wodorotlenku żelazowego dało rezultaty dodatnie, i z tym katalizatorem przeprowadziliśmy pozostałe próby.

Do 2 gr. metyloglukozydu + 16 cm^3 wody dodano 3,4 gr. 10%-go H_2O_2, dodano octanu sodu aż do reakcji słabo alkalicznej [roztwór „perhydrolu" posiada reakcję kwaśną] i odrobinę świeżo strąconego $Fe(OH)_3$.

Roztwór ogrzewano przez 1 godz. do wrzenia, roztwór zżółkł a później zbrunatniał. Obecności H_2O_2 nie wykryto; roztwór odtleniał płyn Fehlinga i dawał reakcję na kwas glukuronowy.

Ilościowe określenie (j. wyżej) wykazało 4% laktonu kwasu glukuronowego, licząc na wyjściowy metyloglukozyd.

Do roztworu dodano drugą cząsteczkę H_2O_2 i ogrzewano

przez $^1/_2$ godz. Reakcja na kwas glukuronowy wzmocniła się. Ilościowe określenie dało — 9%.

Próba VI. Ilości, jak wyżej. Próba utleniania w 40°—50° w przeciągu 3 godz. dała rezultat ujemny, po dalszem ogrzewaniu w przeciągu 2 godz. w 75° — otrzymano wyraźną reakcję na kwas glukuronowy. Odczyn roztworu kwaśny. Przed dodaniem drugiej cząsteczki H_2O_2 zobojętniono go zapomocą octanu sodu, poczem ogrzewano w przeciągu $^1/_2$ godz. w 75°. Roztwór — kwaśny, H_2O_2 — nie wykryto. Ilościowe określenie kwasu glukuronowego — 10%.

Próba VII. W próbie tej obniżyliśmy temperaturę ogrzewania po dodaniu 2-giej cząsteczki H_2O_2 do 50° i ogrzewaliśmy przez $^1/_2$ godz.; przed dodaniem drugiej cząsteczki H_2O_2 roztworu nie zobojętnialiśmy. Ilościowe określenie kw.-glukuronowego — 19,3%.

Próby VIII i IX postawiono w celu przekonania się, czy zobojętnianie roztworów (octanem sodu) przed pierwszem i drugiem utlenieniem przynosi korzyść czy też szkodę. W VIIII-ej próbie dodawano octanu sodu aż do wyraźnie alkalicznej reakcji, w IX nie dodawano go zupełnie. Temperatury ogrzewania: z 1-szą cząsteczką H_2O_2 — 75°, z drugą — 50°. Czas ogrzewania z 1-ą cząsteczką w VIII próbie (alkalicznej)—3 god., w IX pr. — 2 god. (do zaniku reakcji na H_2O_2), z 2-gą cząsteczką H_2O_2 — w VIII próbie — 1 godz., w IX — 25 min. (do zaniku reakcji na H_2O_2). Z porównania czasu ogrzewania widzimy już, że w środowisku słabo kwaśnem utlenianie zachodzi szybciej, aniżeli w słabo alkalicznem (sole żelazowe *w roztworze* jako katalizator?). Ilościowe określenie kwasu glukuronowego:

w VIII próbie — 11,5%
w IX próbie — 25,2%

Z doświadczenia tego wyciągamy wniosek, że nie należy zobojętniać roztworu metyloglukozydu, poddawanego utlenieniu zapomocą H_2O_2 wobec $Fe(OH)_3$, jako katalizatora. Przypisując szkodliwe działanie zobojętnienia wytrącaniu tworzących się soli żelazowych z roztworu i słabemu działaniu katalitycznemu nierozpuszczalnego $Fe(OH)_3$, sądzimy że zastosowanie zamiast $Fe(OH)_3$ rozpuszczalnych soli żelazowych (np. octanu

żelazowego) dałoby jeszcze lepsze rezultaty co do wydajności kwasu glukuronowego, pozwalając pracować w niższej temperaturze i skrócić czas ogrzewania. Stosowanie wysokiej temperatury i długotrwałego ogrzewania powoduje zapewne wtórne reakcje (np. odrywanie się CO_2 z kwasu glukuronowego z wytworzeniem pentoz; całkowite spalanie substancji organicznej lub przynajmniej utlenianie na związki proste o krótkim łańcuchu węglowym i t. p.), zmniejszające wydajność kwasu glukuronowego. Doświadczeń w tym kierunku, dla braku czasu, nie wykonaliśmy.

Nie przeprowadziliśmy również systematycznych doświadczeń nad wpływem na rezultaty utlenienia dodawania nadmiaru H_2O_2, ponad 2 cząsteczki. Dorywcze próby nie dały w tym względzie wyraźnej odpowiedzi.

3. Otrzymanie metyloglukuronidu w postaci soli brucynowej.

Korzystając z doświadczenia, nabytego przez opisane próby, postanowiliśmy utlenić większą porcję metyloglukozydu i otrzymać metyloglukuronid w stanie substancji.

25 gr. czystego metyloglukozydu rozpuszczono w 200 cm.³ wody i dodano 45 gr. 10%-go roztworu H_2O_2, poczem ostrożnie zobojętniono roztwór (ażeby unieszkodliwić „kwasy mineralne" zawarte w „Perhydrolu") octanem sodu (użyto 0,75 gr. octanu sodu) i dodano niewielką ilość świeżo strąconego $Fe(OH)_3$. Pierwsze utlenienie prowadzono w 75° w przeciągu 3 godzin, a po dodaniu 2-giej cząsteczki H_2O_2 w 50° w przeciągu 1 godziny. Przy utlenianiu wydzielały się niewielkie ilości gazu, zawierającego CO_2.

Otrzymany po utlenieniu roztwór przerobiono w następujący sposób.

Przez dodanie nieznacznych ilości roztworu octanu ołowiu strącono uboczne produkty reakcji, dające z octanem ołowiu nierozpuszczalne związki ołowiowe. Specjalną próbą przekonaliśmy się, że strącony osad nie zawiera kwasu glukuronowego. Przesącz strącono teraz roztworem *zasadowego* octanu ołowiu, dodając w końcu jeszcze pewną ilość roztworu $Ba(OH)_2$.

W ten sposób otrzymaliśmy w osadzie prawie wszystek metyloglukuronid w postaci soli zasadowej z ołowiem. Przekonaliśmy się o tem, wykonawszy reakcję z naftorezorcyną z jednej strony z osadem, z drugiej z przesączem: pierwszy dawał bardzo intensywną reakcję, drugi — zupełnie słabą. Osad soli ołowiowej glukuronidu odcedzono, przemyto starannie wodą i rozłożono siarkowodorem. Po odcedzeniu od siarczku ołowiu, przemyciu osadu gorącą wodą i wypędzeniu z otrzymanego przesączu nadmiaru H_2S, otrzymano prawie bezbarwny roztwór, wykazujący silną reakcję z naftorezorcyną. Przesącz ten zagęszczono pod próżnią na mniejszą objętość.

Otrzymany roztwór przerobiono na sól brucynową. Dodano brucyny, ogrzewając i mieszając, aż do wyraźnie alkalicznej reakcji, na co użyto 7 gr. brucyny. Roztwór, po przecedzeniu, zagęszczono pod próżnią (w 45°), poczem usunięto z niego nadmiar brucyny przez wytrząsanie z chloroformem, zagęszczono dalej (w 40°), zadano 70 cm.³ wrzącego absolutnego alkoholu, odcedzono od strąconych kłaczków, i przesącz alkoholowy umieszczono w eksykatorze do krystalizacji. Po parotygodniowej krystalizacji otrzymano ok. 5 gr. surowej soli brucynowej. Sól ta dawała silną reakcję na kw. glukuronowy, płynu Fehlinga nie redukowała.

Przyczyny, wywołane okolicznościami wojny, nie pozwoliły nam zająć się oczyszczeniem surowej soli i poddaniem jej analizie. Nie mamy zresztą żadnej wątpliwości, że była to ta sama sól brucynowa metyloglukuronidu, którą uprzednio otrzymaliśmy inną drogą z p. Lifszycówną i która była przez nas dokładnie zanalizowana.

W programie dalszych badań nad glukuronidami leżało zastosowanie metod, opracowanych do utleniania alkiloglukozydów na alkiloglukuronidy, do utleniania glukozydów wogóle, a w tej liczbie do utleniania wielocukrowców (węglowodanów złożonych); miano na względzie przedewszystkiem utlenianie (w środowisku alkalicznem lub obojętnem, dla uniknięcia hydrolizy) prostszych wielocukrowców, nieredukujących płynu

Fehlinga, a więc sacharozy i rafinozy, które przez utlenianie i następną hydrolizę dałby powinny: pierwsza — kwasy glukuronowy i frukturonowy [6]), druga — kwasy galakturonowy i frukturonowy [6]) oraz d-glukozę.

Zamierzenia te pozostały w sferze projektów.

Z wielkiem zaciekawieniem przeczytaliśmy w ostatnim zeszycie Roczników Chemji [7]) pracę prof. Syniewskiego „O utlenianiu amylodekstryny". Przez utlenianie bromem w obecności węglanu baru udało się otrzymać, bez rozerwania (hydrolizy) cząsteczki amylodekstryny, pochodne od niej kwasy, które zawierają grupy glukuronidowe. W pracy tej znajdujemy potwierdzenie naszych przypuszczeń o tworzeniu się glukuronidów przez utlenianie glukozydów lub wielocukrowców.

Warszawa, Politechnika, w grudniu 1922 r.

Streszczenie.

Bezpośrednie utlenianie d-glukozy prowadzi do kwasów d-glukonowego i d-cukrowego; kwas d-glukuronowy tą drogą otrzymany być nie może. Otrzymywano go dotychczas według E. Fischer'a przez odtlenianie kwasu d-cukrowego. Autor otrzymał dawniej metyloglukuronid przez rozczepianie glukuronidu kwasu żywicowego kwasem mineralnym w roztworze alkoholu metylowego; otrzymano metyloglukuronid w postaci soli brucynowej. W niniejszej pracy wykonano próby utleniania metyloglukozydu na metyloglukuronid. Przy utlenianiu tem aldehydowa grupa d-glukozy broniona jest przez związaną z nią resztkę alkoholu metylowego i utlenianiu ulegać nie powinna.

Rzeczywiście próby utleniania, początkowo za pomocą bromu, a później nadtlenku wodoru wobec $Fe(OH)_3$, jako ka-

---

[6]) Ewentualnie dwuzasadowy kekonokwas: COOH . CO . [CHOH]$_3$ COOH.

[7]) W. Syniewski, Roczniki Chemji, *2*, 83 (1922).

talizatora, pozwoliły otrzymać metyloglukuronid w ilości do 25—30% od glukozydu. Wyodrębniono go w postaci soli brucynowej. Rezultaty prób dają nową metodę otrzymywania kwasu glukuronowego.

Wyrażone przez E. Fischer'a przypuszczenie co do powstawania kwasu glukuronowego w organizmach zwierzęcych znajduje w próbach autora potwierdzenie chemiczne. Według autora w podobny sposób, t. j. przez utlenianie (enzymatyczne) glukozydów lub cukrów złożonych, powstają glukuronidy w organizmach roślinnych, w których przez autora po raz pierwszy zostały wykryte (glukuronid kwasu żywicowego w buraku cukrowym; związki pektynowe, jako galakturonidy), z glukuronidów zaś przez oderwanie CO_2 powstają pentozydy. Zamierzone są próby utleniania (w środowisku alkalicznem lub obojętnem) sacharozy i rafinozy na odpowiednie glukuronidy.

Mieczysław Dominikiewicz.

Metoda mikrochemicznego różniczkowania węglanów.

(Na podstawie komunikatów, zgłoszonych Tow. Nauk. Warsz. dn. 15/III i 12/X 1922 r.).

Dążąc w kierunku, wytkniętym dla mikrochemji minerałów przez J. Lemberga i St. J. Thugutta, podjąłem zadanie stworzenia układu analizy mikrochemicznej dla grupy węglanów. Mając na uwadze materjał doświadczalny mineralogów w zakresie mikrochemicznego rozpoznawania minerałów, zasadę postępowania swego oparłem na niewątpliwem powinowactwie chemicznem pomiędzy minerałami a odczynnikami. Było to koniecznością wobec bezpłodnych usiłowań barwienia minerałów zapomocą barwników organicznych, które w nielicznych tylko wypadkach dały wyniki pomyślne. Zamierzając zastosować efekty kolorystyczne do celów rozpoznawczych, zgóry postanowiłem poszukiwać tylko tych reakcyj, w których materjał barwiony wytwarzać może z barwnikiem związki zabarwione, a więc reakcyj, opartych na wzajemnem powinowactwie chemicznem pomiędzy ciałami reagującemi.

Odporność chemiczna minerałów na działanie wodnych roztworów barwników w warunkach zwykłego barwienia nie wróży żadnych wyników praktycznych, warunki zaś powinowactwa fizycznego pomiędzy materjałem barwionym i barwnikiem są jeszcze zbyt ciemne, aby na tem budować wnioski praktyczne. Mimo tego osiągnięcie korzyści realnych i tutaj wydaje się możliwem, i już Lemberg[1]) pierwszy zabarwił

[1]) Zeitrschr. d. deutsch. geolog. Ges. 1887, 357.

kalcyt, działając nań roztworem chlorku glinowego z hematoksyliną. Sposób ten można uważać za najpierwszą metodę kolorystyczną w mikrochemji minerałów, a specjalnie węglanów, które należą do minerałów, reagujących stosunkowo łatwiej. Już w r. 1913 St. J. Thugutt [1]) przewidywał, iż wynalezienie dla tej grupy minerałów odrębnego układu analizy mikrochemicznej zbytnich trudności nastręczać nie powinno. Myśl tę podjąłem tem chętniej, że miałem zapewnioną pomoc i cenne wskazówki ze strony sz. p. prof. Thugutta, któremu na tem miejscu wyrażam gorące podziękowanie.

Chcąc zmusić węglany do reagowania, najpierw zwróciłem uwagę na różnice temperatur dysocjacji termicznej dla różnych minerałów. Dla niektórych węglanów odpowiednie dane są przytoczone w literaturze [2]):

węglan	cynkowy	90° (początek)
„	wapniowy	547° (początek)
„	magnezowy	445°
„	strontowy	1155°
„	barowy	915°

Jak widzimy, różnice są wyraźne i możnaby na tej podstawie oprzeć sposób rozpoznawania tych związków. Dla moich celów wystarczyło wyodrębnienie dwóch ostatnich węglanów zapomocą prostego ogrzania próbki kryształów na blaszce platynowej przy zupełnem zetknięciu jej z płomieniem gazowym w ciągu 30 sekund.

Ten sposób postępowania pozwolił podzielić wszystkie węglany na dwie odrębne grupy:

I. *Węglany, nie zmieniające wyglądu swego w sposób dostrzegalny:* kalcyt, aragonit, lublinit, dolomit, magnezyt, witeryt, stroncjanit, barytokalcyt (predacyt) i t. p.

II. *Węglany, zmieniające barwę swą widocznie:* syderyt, rodochrozyt, oligonit, ankieryt, breuneryt, kalcyty i dolomity żelaziste i manganowe, cerussyt, plumbokalcyt, smitsonit.

Węglany zabarwione z natury, jak np. malachit zgóry wykluczamy z układu.

---

[1]) O. Doelter, Handbuch d. Mineralchemie, 1902, Tom I.

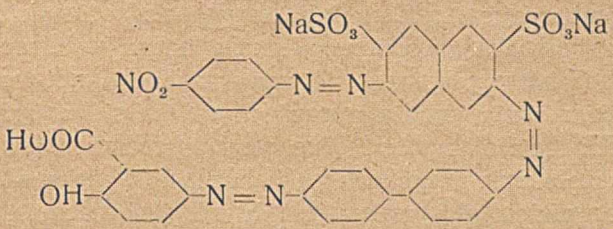
[2]) Spraw. Tow. Nauk. Warsz. 1915, 1 — 6.

Grupa I. Mimo braku zmiany widocznej, minerały grupy pierwszej doznają podczas ogrzewania zmiany istotnej i na tej podstawie możemy podzielić je na dwie gromady:

zmieniają się:	*nie zmieniają się:*
kalcyt, aragonit,	stroncjanit,
lublinit, magnezyt,	witeryt.
dolomit, barytokalcyt,	
predacyt;	

W celu uwidocznienia skutków dysocjacji węglanów, t. j. stwierdzenia obecności tlenku alkaliczno-ziemnego na powierzchni minerałów zastosowałem odpowiednie barwniki. Nadaje się tu przedewszystkiem alizaryna w roztworze alkoholowym 1:1000. Wyprażone ziarna minerałów[1]), ogrzane chwilę na szkiełku zegarkowem z roztworem barwnika na łaźni wrzącej i wypłukane alkoholem barwią się mocno i równo na kolor niebieskawo-czerwony w tych wypadkach, gdy na powierzchni ich utworzył się tlenek. W tych warunkach nie barwią się wcale tylko stroncjanit i witeryt, i pod mikroskopem odcinają się wyraźnie od węglanów zabarwionych.

Zamiast alizaryny z równem powodzeniem zastosowałem wrażliwą na metale „zieleń dwuanilową" (fabryki Höchsteńskiej):



w roztworze wodnym 1:1000. Minerały zdysocjowane barwią się tutaj na kolor szaro-zielony.

Najprościej jednak osiągamy cel, stosując fenolftaleinę w roztworze alkoholowym 1%-wym bez żadnego ogrzewania. Ziarna wyprażone oblewamy na szkiełku zegarkowem tym roztworem i oglądamy przez mikroskop. Ziarna zdysocjowane pokrywają się czerwoną powłoką fenolftaleinianu wapniowego lub magnezowego, stroncjanit i witeryt pozostają bezbarwne.

W następstwie okazało się, iż fenolftaleinian wapniowy

---

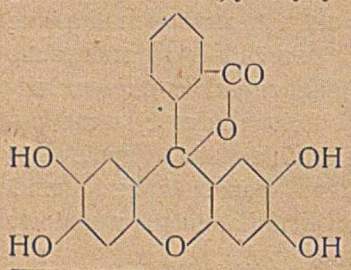
1) Do wszystkich reakcyj mikrochemicznych biorę ziarna minerałów potłuczonych, około 0,1 mm. średnicy, odsiane od pyłu przez siatkę stosownej gęstości.

jest rozpuszczalny w wodzie i alkoholu, natomiast sól magnezowa tylko cokolwiek rozpuszcza się w wodzie, w alkoholu zaś wcale nie. Na własności tej oparłem sposób wyodrębnienia z pośród całej grupy magnezytu i po części dolomitu. Kalcyt, aragonit i lublinit rozpoznać można odrazu, gdyż kryształki ich od fenolftaleiny barwią się natychmiast i zaraz też stopniowo udzielają swego zabarwienia otaczającemu je roztworowi alkoholowemu. U dolomitu ciecz barwi się dopiero po pewnym czasie, natomiast u magnezytu nie barwi się wcale.

Sam magnezyt można w ten sposób odróżnić bardzo dobrze, lecz jeśli jest w mieszaninie z innemi węglanami dysocjującemi, należałoby kryształki kilkakrotnie wymyć alkoholem gorącym, aby rozpuścić fenolftaleinian wapniowy; wtedy pozostanie zabarwiony tylko magnezyt. Alkohol powinien być zupełnie obojętny lub nawet lekko alkaliczny.

Metoda powyższa nie pozwala z całą pewnością odróżnić dolomitu i magnezytu, gdyż w obu wypadkach mamy do czynienia z tlenkiem magnezowym po wyprażeniu. Poszukując sposobu odpowiedniego do tego celu założyłem, iż dolomit, jako jednorodny związek podwójny $CaCO_3 . MgCO_3$ powinien inaczej niż magnezyt reagować z odczynnikami, na które wrażliwym jest magnezyt. Założenie to sprawdziło się dzięki znalezieniu barwnika, tworzącego z magnezem w odpowiednich warunkach barwny związek nierozpuszczalny. Z metalami alkaliczno-ziemnemi w tychże warunkach tworzą się związki łatwo rozpuszczalne i dlatego odnośne węglany reakcji tej nie dają, natomiast dolomit w tych warunkach zupełnie nie reaguje.

Barwnikiem powyższym jest dwuoksyfluoresceina, ściślej 2, 4, 6, 7-czterooksyfluoran, który Liebermann[1]) otrzymał przez kondensację oksyhydrochinonu z bezwodnikiem ftalowym.



Czysty czterooksyfluoran bardzo słabo rozpuszcza się w wodzie; jego roztwór obojętny do badań naszych przyrządza się z soli amonowej, tę zaś otrzymujemy łatwo, umieszczając barwnik na szkiełku zegarkowem na 24 godziny w eksikatorze nad amonja-

[1]) Ber. *34*, 2446, 2618. Barwnik nie istnieje w sprzedaży lecz łatwo można go zcyntezować samemu.

kiem stężonym. Jako odczynnik stosuje się roztwór barwnika 1:1000 w wodzie dest. Lepiej przyrządzić roztwór mocny 1:100 i ten w miarę potrzeby rozcieńczać, nie przechowując go dłużej nad tydzień. Barwnik jest bardzo uzdolniony do tworzenia z metalami soli i lak barwnych, np. daje

z cynkiem sól żółtawo-czerwoną,
„ magnezem sól amarantową,
„ żelazem lakę fioletową wzgl. niebieską,
„ chromem „ czerwoną,
„ glinem „ pomarańczowo-czerwoną,
„ kobaltem „ malinową.

Roztwory czterooksyfluoranu nie barwią węglanów ani na zimno ani na gorąco. Lecz gdy na magnezyt działać najpierw wodorotlenkiem sodowym na gorąco, to zgodnie z reakcją:

$$MgCO_3 + 2NaOH \longrightarrow Na_2CO_3 + Mg(OH)_2$$

tworzy się wodorotlenek magnezowy w ilości wystarczającej na to, by z barwnikiem mógł wytworzyć barwną sól magnezową, nierozpuszczalną w wodzie i alkoholu.

Ziarna magnezytu ogrzewamy z ługiem sodowym 5%-owym na wrzącej łaźni wodnej w ciągu 10 minut, dodając kroplami wody w miarę odparowywania roztworu, poczem zaraz dolewamy barwnika i ogrzewamy mieszaninę dalej około 10 minut; wtedy ciecz zlewamy, a kryształki wymywamy wodą i badamy pod mikroskopem. Po wysuszeniu można je zarobić w balsam kanadyjski, otrzymując preparaty trwałe. W ten sam sposób można poszukiwać magnezytu również w szlifach skał.

Dolomit w tych samych warunkach wcale nie reaguje z ługiem i barwnikiem, świadcząc o tem, że tutaj węglan magnezowy występuje nie jako taki, lecz w związku chemicznym z węglanem wapniowym w stosunkach ściśle równocząsteczkowych. Wszelki nadmiar magnezytu wolnego można sposobem tym wykazać z całą pewnością, jak to stwierdziłem dla kalcytów i dolomitów znanego pochodzenia.

Wyodrębnienie predacytu. Minerał ten, zresztą już z szeregu minerałów samodzielnych wykreślony, można również łatwo rozpoznać zapomocą fenolftaleiny lub czterooksyfluoranu. Ziarna predacytu ogrzane w ciągu kilkunastu sekund na blaszce platynowej niżej temperatury żaru i oblane fenolftaleiną barwią

się czerwono, nie udzielając zabarwienia cieczy je otaczającej. Pod mikroskopem widać, że kryształy pokryte są plamami czerwonemi nieregularnemi, rozpływającemi się w białej masie ziarn. Odpowiada to w zupełności stwierdzonej już przez Lemberg'a [1]) niejednorodności predacytu, jako mieszaniny kalcytu i brucytu ($MgO.H_2O$). Skutkiem ogrzania brucyt odwadnia się i utworzony MgO daje z fenolftaleiną sól barwną, podczas gdy kalcyt w tej temperaturze zupełnie się nie zmienia, a więc także i nie barwi.

Traktując predacyt ługiem sodowym i czterooksyfluoranem, tak jak magnezyt, uzyskujemy tutaj również jego plamisto-czerwone zabarwienie tylko w miejscach występowania brucytu.

Odróżnianie kalcytu i aragonitu.—Mikrochemja węglanów posiada dotychczas jedyny sposób odróżniania tych dwu minerałów, mianowicie reakcję srebrową St. J. Thugutt'a [2]). Prócz tego istnieje reakcja chemiczna makroskopowa Meigena [3]), zwana reakcją kabaltową. Ta ostatnia polega na reagowaniu kalcytu i aragonitu sproszkowanego z roztworem azotanu kobaltawego. Z okoliczności tej skorzystałem, aby reakcję kobaltową połączyć z działaniem czterooksyfluoranu i w ten sposób uzyskać prawdziwie kolorystyczną metodę mikrochemiczną.

Zbadawszy szczegółowo działanie roztworów azotanu kobaltawego na obydwa minerały w zależności od stężenia i czasu, ustaliłem, iż najstosowniej jest ogrzewać ziarna minerałów w ciągu 2 minut na łaźni wrzącej z 0,25%-ym roztworem tego odczynnika. Obydwa minerały przytem makroskopowo nie zmieniają się, jednak doskonale wymyte i ogrzane z roztworem czterooksyfluoranu czystego lub jego soli amonowej barwią się na kolor malinowy, kalcyt tylko nieznacznie słabiej niż aragonit. Gdy następnie minerały zabarwione ogrzać z rozcieńcz. amonjakiem, to aragonit nie traci nic ze swej barwy, natomiast kalcyt odbarwia się. Jeżeli zaś do barwienia zastosować roztwór czterooksyfluoranu zalkalizowany lekko amonjakiem, to barwi się tylko aragonit, kalcyt zaś nie barwi się wcale.

---

[1]) Zeitschr. d. d. geolog. Ges. 1872, 40.

[2]) Centralbl. f. Min. 1910, 787.

[3]) Tamże 1901, *19*, 577. Neues Jahrb. f. Min. 1905, II, 359. Ref. Beiträge zur Kenntniss der kohlens. Kalkes, Ber. d. naturforsch. Ges. in Freiburg i. Br. *13*, s. 40-94 (1902)

Według Meigena reakcja kobaltowa powoduje wytwarzanie się na kalcycie niebieskiego węglanu kobaltawego zasadowego $CaCO_3 . 3CO(OH)_2$, na aragonicie zaś fioletowego $2CO\,CO_3 . 3CO(OH)_2 . H_2O$. St. Kreutz [1]) stwierdził, iż związek, tworzący się na kalcycie, rozpuszcza się w chlorku amonowym, natomiast związek, utworzony na aragonicie, w odczynniku tym na zimno jest nierozpuszczalny. Jednak po usunięciu nadmiaru azotanu kobaltawego fioletowo zabarwiony proszek aragonitu odbarwia się podczas gotowania z chlorkiem amonowym. Moje badania świadczą jednakże, iż mimo tego odbarwiania się, powłoka związku kobaltawego bynajmniej nie zostaje rozpuszczona i usunięta. Jeżeli bowiem ogrzewać aragonit z roztworem azotynu kobaltawego i po spłukaniu odczynnika, ogrzewać kryształki z roztworem chlorku amonowego, a wkońcu z czterooksyfluoranem alkalicznym, to minerał barwi się zupełnie tak samo, jakby wcale nie był ogrzewany z salmiakiem.

Sole kobaltawe $[CO(NO_3)_2, CoSO_4]$ zadane w roztworze rozcieńczonym roztworem czterooksyfluoranu *czystego*, nie strącają żadnych osadów barwnych nawet po ogrzaniu, jakkolwiek nie jest wykluczonem, iż reakcja odbywa się, gdyż mieszaniny barwią się odrębnie niż każdy ze składników zosobna. Gdy jednak do mieszanin tych dodać odrobinę NH_3, natychmiast strącają się osady karminowe, przesącze zaś są zupełnie odbarwione; zatem teraz dopiero powstały laki barwne nierozpuszczalne. Osady powyższe rozpuszczają się zupełnie po ogrzaniu z chlorkiem amonowym, w amonjaku są rozpuszczalne tylko w stopniu nieznacznym.

Rozpuszczalność związków barwnych w chlorku amonowym pozwala wnosić o ich podobieństwie z powłoką barwną, tworzącą się podczas barwienia kalcytu. Natomiast nierozpuszczalność tejże powłoki na aragonicie świadczy, iż musimy tu mieć do czynienia ze związkiem zupełnie odrębnym. Przyjmując przytoczone wyżej wzory Meigenowskie, z których w dodatku tylko jeden poparty jest danemi analitycznemi, należałoby, spodziewać się jednakowego zachowania się obu związków względem naszego barwnika, a conajmniej trudno byłoby sobie na ich podstawie wyobrazić, na czem tu mają polegać różnice tak wybitne.

---

[1]) Tschermaks Min. u. petr. Mitt. *28*, zeszyt 5 (1909).

Jest bardzo możliwe, iż podczas działania azotanu kobaltawego na minerały w każdym z obu przypadków reakcja przebiegać musi inaczej; przytem, naskutek tworzenia się $Co(OH)_2$ prawdopodobnem jest powstawanie $Co(OH)_3$, czyli przejście do metalu trójwartościowego, co pociąga za sobą odrębne zachowanie się względem barwnika. Potwierdzenie domysłu tego znajduję w zachowaniu się kalcytu i aragonitu względem soli niklawej i żelazawej. Podczas ogrzewania minerałów z azotanem niklawym żaden z nich nie tworzy związków, któreby z barwnikiem dawały powłokę barwną. Otóż w przypadku niklu niema właśnie przejścia od $Ni(OH)_2$ do $Ni(OH)_3$, czem właśnie metal ten różni się od kobaltu i żelaza.

Co zaś dotyczy siarczanu żelazawego, to ten zachowuje się względem obu minerałów w sposób równie charakterystyczny, jak sole kobaltawe. Tworzenie się węglanu żelazawego podczas tej reakcji, jego hydroliza na $Fe(OH)_2$, wreszcie łatwe przejście od tego ostatniego do $Fe(OH)_3$ pod wpływem tlenu powietrza, są to fakty dostatecznie w chemji znane.

Reakcję z siarczanem żelazawym zastosowałem w sposób następujący: próbkę minerału ogrzewa się w ciągu minuty na łaźni wrzącej z świeżo przyrządzonym roztworem 1%-owym $FeSO_4$, starannie wymywa wodą i w ciągu kilkunastu sekund ogrzewa z barwnikiem alkalicznym (NH_3). Po wymyciu aragonit jest zabarwiony niebiesko, kalcyt zaś nie barwi się wcale lub czasem przybiera tylko odcień szary.

Należy zanotować interesujący szczegół, iż podobnie do aragonitu barwią się memi sposobami także witeryt i stroncjanit, t. j. wszystkie węglany rombowe. To samo dotyczy również rombowego alstonitu i jednoskośnego barytokalcytu. Węglany romboedryczne kalcyt, dolomit i magnezyt sposobami powyższemi się nie barwią.

Wyróżnienie dolomitu.—Zapomocą czterooksyfluoranu można łatwo i pewnie odróżnić również dolomit od innych węglanów, dzięki jego odporności na czynniki chemiczne. W tym wypadku dolomit odróżnia się na podstawie ujemnego zachowania się względem metod kolorystycznych i dotychczas jeszcze nie udało mi się go zabarwić.

Wystudjowawszy działanie na węglany roztworów ałunu, chlorku glinowego i chlorku żelazowego w zależności od stę-

żenia i czasu ustaliłem następujące sposoby postępowania praktycznego: oblanie próbki kryształków 0,5%-owym roztworem ałunu bezwodnego na przeciąg 3 sekund, staranne spłukanie wodą, ogrzewanie na łaźni wrzącej z obojętnym roztworem barwnika w ciągu pół minuty, krótkie ogrzanie (10 — 20 sekund) z 1 — 2%-owym roztworem amonjaku, wymycie i badanie pod mikroskopem. Kalcyt i aragonit (także stroncjanit i witeryt) barwią się pomarańczowo-czerwono, dolomit pozostaje bezbarwny.

Chlorek glinowy działa energicznie już w roztworze 0,006%-owym (10 sekund) i z tego względu jest mniej odpowiedni dla praktyki. Natomiast nadaje się nieźle chlorek żelazowy w roztworze 0,3%-owym: działać nim na minerały w ciągu 12 sekund, spłukać dobrze, oblać obojętnym roztworem barwnika i ogrzewać 1 minutę na łaźni, oblać amonjakiem 1—2%-owym i ponownie ogrzewać 20 sekund, wymyć i badać. Kalcyt i aragonit (także witeryt i stroncjanit) barwią się prawie jednakowo na kolor fioletowy, dolomit pozostaje niezabarwiony.

Odróżnianie stroncjanitu i witerytu.— Metodę odróżniania obu tych minerałów, polegającą na nierozpuszczalności chromianu barowego, podał Lemberg. Jako odczynnik stosuje się roztwór 12 cz. dwuchromianu potasowego w 130 cz. wody i 3 cz. kwasu octowego. Na ziarna minerału działa się odczynnikiem w ciągu 10 minut ewent. przy ogrzewaniu. Tworzy się jasno-żółta powłoka tylko na witerycie, stroncjanit pozostaje bezbarwny. Po następnem działaniu na kryształy zabarwione roztworem azotanu srebrowego uzyskują one barwę czerwonawą (Ag_2CrO_4).

Stwierdziłem, iż szybciej osiąga się cel, ogrzewając kryształki w ciągu 1 — 2 minut z 0,5%-owym roztw. kwasu chromowego. Zabarwienie uczynić można widoczniejszem, ogrzewając kryształki w ciągu 2—3 minut z roztworem 0,3%-owym chromotropu 2B, lekko zakwaszonym kwasem octowym. Powierzchnia kryształków pokrywa się wtedy ciemniejszą laką chromową barwnika. Zamiast chromotropu można zastosować jakikolwiek inny barwnik z gromady barwników do chromowania na kwaśno. Stroncjanit w tych warunkach pozostaje bezbarwny.

Grupa II. — Węglany, należące do tej grupy, podczas prażenia na blaszce, zmieniają barwę swą w sposób widoczny, doznając równocześnie gruntownej zmiany chemicznej. Są to węglany metali dwu-, trój- i czterowartościowych: cynku, żelaza, manganu i ołowiu. Prócz tego trzeba tu zaliczyć częściowo również kalcyty i dolomity żelaziste i manganowe o rozmaitej zawartości żelaza i manganu, należące faktycznie do grupy I. Dla tych miarodajnemi będą również metody rozpoznawcze, stosowane w tej grupie obok niektórych specjalnych reakcyj z grupy II.

Zmiany, zachodzące po wyprażeniu, zaznaczają się na węglanach grupy II w sposób następujący:

1. Syderyt—poczernienie i połysk, magnetyzm.
2. Rodochrozyt—poczernienie i połysk, brak magnetyzmu.
3. Węglany wapniowo-żelaziste, np. kalcyty i dolomity żelaziste (ankeryt) — zabarwienie jasno-pomarańczowe lub brunatne aż do prawie czarnego, stosownie do zawartości żelaza, zwykle brak magnetyzmu.
4. Węglany wapniowo-manganowe, np. kalcyty i dolomity manganowe, (oligonit, spartait, breuneryt) — zabarwienie pomarańczowo-brunatne od jasnego aż do prawie czarnego, zależnie od zawartości manganu.
5. Smitsonit—na gorąco zabarwienie żółte, po ostygnięciu białe, wzgl. czarne. Obecność żelaza przeszkadza zjawisku.
6. Cerussyt (plumbokalcyt, tarnowicyt) — zabarwienie jasno-brunatne, nie zmieniające się po ostygnięciu.

Zmiany powyższe dostarczają cennych wskazówek orjentacyjnych, lecz jeszcze nie wystarczają do ścislejszego zróżniczkowania poszczególnych minerałów. Zapomocą czterooksyfluoranu i w tej grupie udało mi się osiągnąć efekty kolorystyczne, przydatne do celów rozpoznawczych. Roztwory barwnika ani obojętne ani alkaliczne (z amonjakiem) na żaden z minerałów bezpośrednio nie działają. Barwną lakę glinową zdołałem osiągnąć tylko na kryształkach cerussytu w ten sposób, iż najpierw działa się na minerał rozdrobniony roztworem ałunu, a po spłukaniu go barwnikiem: tylko cerussyt barwi się na kolor żywy malinowy, syderyt, rodochrozyt oraz smitsonit krystaliczny pozostają bezbarwne.

Inny sposób zastosowania czterooksyfluoranu w tej grupie polegał na ogrzewaniu kryształów na łaźni w 5%-owym

ługiem sodowym w ciągu 15—20 minut, a potem bezpośrednio z roztworem barwnika jeszcze w ciągu 5 — 10 minut. W tych warunkach barwią się:

syderyt na kolor fioletowo-brunatny,
rozdochryzyt na kolor brunatno-wiśniowy,
smitsonit na kolor żółto-czerwony.

Odróżnianie syderytu i rodochrozytu. Pierwszy sposób, zapomocą barwienia czterooksyfluoranem, dopiero co przytoczyłem. Niezależnie od tego opracowałem inny jeszcze prosty i pewny sposób odróżniania obu minerałów, mianowicie zapomocą reakcji benzydynowej. Próbkę kryształków ogrzewamy na łaźni w ciągu 10 — 15 minut z 5%-owym ługiem sodowym i kropelką bromu. Spłukawszy odczynnik, jeszcze w ciągu 5 minut ogrzewamy kryształki z czystym ługiem sodowym, wreszcie dobrze wypłukujemy je wodą, aby zupełnie usunąć ślady bromu. Potem oblewamy minerał nasyconym roztworem benzydyny (lub jej chlowodorku) w kwasie octowym; wystarcza 1—3 kropelki odczynnika: rodochrozyt barwi się natychmiast na kolor zielono-niebieski lub niebieski, bardzo mocny, syderyt zaś pozostaje bezbarwny.

W ten sam sposób badamy również kalcyty i dolomity ciemniejące przy prażeniu w celu stwiedzenia, czy mamy do czynienia z węglanami żelazistemi, czy też manganowemi. Niezależnie od próby benzydynowej, która jest niezmiernie czuła i pozwala stwierdzić obecność nawet śladów manganu, minerały te można barwić też czterooksyfluoranem w sposób wskazany wyżej. To pozwoliło nam wykryć obecność żelaza po zabarwieniu fioletowo-brunatnem, manganu zaś po czerwonawem, które stosownie do zawartości tych metali bywa jaśniejsze lub ciemniejsze.

Ta metoda barwienia pozwala stwierdzić w węglanach obecność węglanu żelazowego, świadcząc w większości wypadków, iż węglan żelazawy występuje w postaci domieszki równomiernie rozproszonej w całej masie minerału. Były jednak wypadki dolomitów i kalcytów, w których żelazo, mimo niewątpliwej obecności, nie zdradzało się przy barwieniu powyższem. Jest to pełna analogja tego zachowania się, jakie dla węglanu magnezowego widzieliśmy u dolomitu. Sądzę, iż ten godny uwagi szczegół świadczy, iż w wypadkach takich, w analogji

do dolomitu, mamy do czynienia z minerałami, w których węglan żelazawy związany jest z wapniowym na związek podwójny. Wszelkie bowiem domieszki węglanu żelazawego wolnego musiałyby obecność swą zdradzić po zabarwieniu z czterooksyfluoranem.

Rodochrozyt wyprażony i oblany roztworem benzydyny natomiast barwi się niebiesko, jednak zabarwienie podobne, choć o wiele słabsze, występuje również i u wyprażonego syderytu.

Rozpoznanie smitsonitu. Prócz barwienia czterooksyfluoranem, przytoczonego na wstępie smitsonit rozpoznać można metodą Lemberga: kryształki oblewa się 7%-owym roztworem siarczku sodowego, i spłukawszy dobrze odczynnik po upływie 5 minut, zadaje roztworem azotanu srebrowego i ponownie wymywa wodą. Ziarna smitsonitu barwią się na kolor brunatno-czarny.

Rozpoznanie cerussytu. Prócz omówionego wyżej sposobu barwienia, cerussyt łatwo poznajemy po zabarwieniu czarnem ziarn od siarczku sodowego (Lemberg).

Niezależnie od tego minerał ten rozpoznać możemy zapomocą próby następującej. Drobne ziarna cerussytu ogrzewamy na szkiełku zegarkowem w ciągu 1—2 minut na wrzącej łaźni z ługiem bromowym (5%-owy ług sodowy i odrobinę bromu). Ziarna bardzo szybko pokrywają się pomarańczową lub nawet czerwoną powłoką PbO_2 wzgl. Pb_3O_4. Spłukujemy je starannie wodą w celu doszczętnego usunięcia bromu, poczem oblewamy kilku kroplami roztworu benzydyny w kwasie octowym. Kryształki natychmiast barwią się na kolor zielono-niebieski, który po chwili przechodzi w brunatno-fioletowy. W ten sam sposób wykrywamy ołów również w plumbokalcytach. Reakcja bardzo energiczna i występuje silniej nawet niż u rodochrozytu. Benzydyna zostaje tu utleniona szybciej i szybciej też barwa niebiesko-zielona przechodzi w fioletową.

Szczegółowe sprawozdanie z istoty reakcji benzydynowej i jej zastosowania w badaniu minerałów złożę w pracy osobnej.

Zakład Mineralogji Uniwers. Warsz.

Ludwik Szperl i Tadeusz W. Jezierski.

O działaniu siarki na związki organiczne VII. Chinolina i siarka.

Action du soufre sur les composés organiques VII. La quinoléine et le soufre.

Jedyna, znaleziona w literaturze chemicznej, próba działania siarki na chinolinę była wykonana przez A. Clausa i E. Istela[1]) i polegała na ogrzewaniu dwóch tych ciał w zatopionej rurze do t. 200°. Rezultat tej próby był bardzo skromny, wykryto bowiem tylko, że powstaje jakiś produkt, mający zdolność tworzenia soli chloroplatynowej.

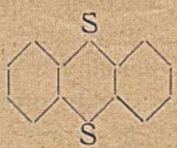
Po wielogodzinnem ogrzewaniu do t. 220—235° w atmosferze dwutlenku węgla chinoliny z siarką (1 gramocząsteczka chinoliny na 1 gramoatom siarki), otrzymaliśmy oprócz wydzielającego się w czasie reakcji siarkowodoru, ciemną gęstą masę smolistą. Z niej zdołaliśmy wyodrębnić dwa produkty: jeden o t. topn. 249—251°, w postaci małych cienkich igiełek, zabarwionych, być może wskutek niezupełnego oczyszczenia, na kolor żółtawy; drugi — mający wygląd długich, cienkich błyszczących igieł, topniejących w t. 305—305,5°.

Co do produktu pierwszego, to ze względu na bardzo niewielką jego ilość, zmuszeni byliśmy ograniczyć się tylko do przeprowadzenia analiz, które dały wynik dostatecznie zgodny ze wzorem empirycznym C_9H_5NS, oraz do prób wytworzenia związku z kwasem pikrynowym i kwasem siarkowym. Pikrynian z roztworu ksylolowego ma wygląd igiełek pomarańczowych o t. topn. 258—261°; krystaliczny zaś związek z kwasem siarkowym jest koloru jasno żółtego, ulega rozkładowi w t. 270°.

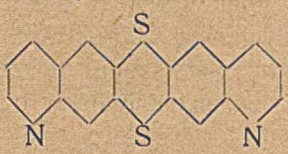
[1]) Ber. *15*, 824 (1882).

Produkt drugi, otrzymany w znaczniejszej ilości, był poddany badaniom więcej szczegółowym, których wyniki są następujące: z kwasem siarkowym powstaje związek w postaci maleńkich złoto-żółtych kryształków, zmieniających częściowo i bardzo powoli barwę swą na czerwoną; z roztworu ksylolowego wypada pikrynian koloru czerwonego, topniejący w t. 278—279°; ogrzewanie z kwasem azotowym doprowadza do otrzymania ciała krystalicznego o t. topn. 227—228°, mającego własności zgodne z cechami kwasu β-pirydynokarbonowego, czyli nikotynowego; z jodkiem etylu powstaje krystaliczny produkt przyłączenia; analizy wskazują na wzór empiryczny C_9H_5NS.

Dane powyższe pozwoliły stwierdzić, że związek ten jest identyczny z jednem z ciał, otrzymanych przez A. Edingera i Lubbergera[1]) z chinoliny pod wpływem działania na nią chlorkiem siarki. Badacze ci początkowo w przyjęciu wzoru, w nadaniu nazwy i wyprowadzeniu budowy stali na gruncie zupełnej analogji tego związku do produktu usiarczonego, otrzymanego przez Schulzego[2]) z benzolu i siarki, ogrzewanych do t. 400—500°, a nazwanego tiantrenem, o wzorze następującym:



Zgodnie z tem założeniem wzór empiryczny został podwojony — $C_{18}H_{10}N_2S_2$ — związek zaś otrzymał nazwę tiochinantrenu i następujący wzór budowy:



W późniejszej jednak pracy[3]), wykonanej wspólnie z J. B. Eke-

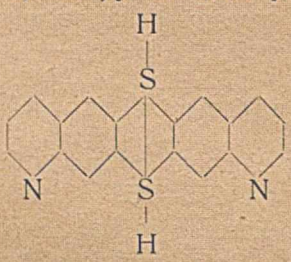
---

[1]) Ber. *29*, 2456, (1896); J. prakt. Chem. [2], *54*, 340; Ibid. [2] *56*, 273.

[2]) Ber. *4*, 33 (1871).

[3]) J. prakt. Chem. *66*, 214 (1902).

leyem, zmienia Edinger swój pogląd na skład i budowę tego usiarczonego związku, nadając mu wzór poniższy:



Słuszność nowego wzoru opiera Edinger przedewszystkiem na spostrzeżeniu, że wyniki analizy elementarnej tego związku wskazywały na większą ilość wodoru, niż to obliczono dla $C_{18}H_{10}N_2S_2$. Konsekwencją powyższego było przyjęcie dwunastu atomów wodoru w cząsteczce tej usiarczonej pochodnej chinoliny. Wstąpiwszy na tę drogę Edinger mógł tylko te dwa atomy wodoru związać z atomami siarki, a więc przypisać jej w tym wypadku czterowartościowość i, zgodnie z badaniami Wernera[1]) i Kehrmanna[2]), charakter zasadowy.

Wyniki doświadczalne, służące do uzasadnienia tych wywodów teoretycznych, tak same przez się, jak i w porównaniu z rezultatami naszych badań, nie są bez zarzutu. Istotnie, dane analityczne dla wodoru, wykazane przez Edingera, przewyższają o 0,43% zawartość wodoru w $C_{18}H_{10}N_2S_2$, brakuje jednak 0,18% wodoru w stosunku do $C_{18}H_{12}N_2S_2$. Rezultaty naszych analiz nie wykazują nadmiaru wodoru i otrzymane jego ilości odpowiadają, w granicach błędu doświadczalnego, obliczeniu dla $C_{18}H_{10}N_2S_2$. Zasadowy charakter siarki również nie jest udowodniony w mierze dostatecznej: gdy bowiem związek ten, jak pisze Edinger, tworzy sól z czterema cząsteczkami kwasu azotowego, to chlorowodór i bromowodór przyłącza się tylko w liczbie dwóch cząsteczek.

Z powyższego wypływa, że drugi wzór Edingera nie może być bez dalszych badań szczegółowych uważany za ustalony; a nawet w obecnym stanie sprawy skłonni jesteśmy do wypowiedzenia się za wzorem pierwszym, który odpowiada, według badań naszych, składowi $C_{18}H_{10}N_2S_2$, posiada, jak to obserwo-

[1]) Ber. *34*, 3311 (1901). [2]) Ibid. *34*, 4172 (1901).

wano zawsze dotychczas w wypadkach podobnych, atomy dwuwartościowej siarki, jako łączniki pomiędzy pozostałemi z materjału wyjściowego grupami i ma pełną analogję ze wzorem tiantrenu.

Część doświadczalna.

Użyta do pracy chinolina po kilkakrotnej destylacji z deflegmatorem wrzała w t. 236—239°. Siarka — była dwukrotnie przekrystalizowana z siarczku węgla. Reagujące ze sobą substancje wzięte były w ilości, odpowiadającej gramocząsteczce chinoliny na gramoatom siarki. Chinoliny wzięto 315 gr., siarki—78,1 gr.

Ogrzewanie w t. 220—235° było prowadzone na łaźni olejowej w atmosferze dwutlenku węgla; trwało ono 185 godzin, aż do zupełnego zaprzestania wydzielania się siarkowodoru, którego ilości w początkach ogrzewania były bardzo znaczne, gdyż mimo rozcieńczenia dwutlenkiem węgla, zapalony płonął sporym płomieniem.

Otrzymany po ogrzewaniu materjał, mający wygląd ciemnej prawie czarnej smoły, wykłócano z alkoholem: pozostała ciemna krucha masa. Z wyciągów alkoholowych, po oddestylowaniu rozczynnika, została otrzymana ciecz, z której wykrystalizowała niewielka ilość kryształków o barwie ciemnożółtej; po ich oddzieleniu poddano ciecz destylacji pod ciśnieniem zmniejszonem. Prawie cała jej ilość (100 gr.) przedestylowała się pod ciśnieniem 12—15 mm. w t. 112—121°. Przekraplana następnie pod ciśnieniem zwykłem okazała się chinoliną, gdyż wrzała w t. 235—239°, posiadała zabarwienie żółtawe i zapach charakterystyczny.

Kruchą masę, pozostałą po usunięciu chinoliny za pomocą alkoholu, rozpuszczano na gorąco w kwasie octowym; po przesączeniu na sączku pozostał czarny osad, w którym poznano węgiel, z przesącza zaś, po częściowem oddestylowaniu rozpuszczalnika, podczas stygnięcia wydzieliło się ciało stałe; zostało ono odessane. Po całkowitem oddestylowaniu kwasu octowego pozostała już tylko smoła.

Cały materjał stały wraz z kryształkami, o których wspomniano poprzednio, krystalizowano z gorącego kwasu octowego; przekonano się jednak, że tą drogą niełatwo będzie dojść do

produktu czystego, gdyż po kilkakrotnej krystalizacji miał on wygląd żółtawych kryształków o t. topn. 251—254°. Przystąpiono zatem do oczyszczania go za pomocą sublimacji, i tu uwidoczniły się kryształki w postaci igiełek dwóch rodzajów: jedne krótkie, delikatne jak puch, drugie—długie, cienkie.

Ponieważ próby wstępne wykazały, że ciało, dające przez sublimację krótkie igiełki, jest dobrze w gorącym benzolu rozpuszczalne, drugie zaś w tym rozczynniku prawie się nie rozpuszcza, wygotowano kilkakrotnie cały sublimat w benzolu, uzyskując w ten sposób rozdzielenie dwóch otrzymanych produktów.

Ciało w benzolu rozpuszczalne, po wielokrotnej krystalizacji z tego rozczynnika, zostało otrzymane w postaci subtelnych igiełek o t. topn. 249 — 251° i zabarwieniu jasnożółtem. Związek ten rozpuszcza się bardzo dobrze we wrzącym kwasie octowym, nitrobenzolu, ksylolu, toluolu; dobrze w benzolu i alkoholu. Analiza jakościowa wykazała obecność w nim siarki i azotu.

Analiza ilościowa dała rezultaty następujące:

Z 0,1193 gr. produktu otrzymano 0,2795 gr. CO_2 i 0,0540 gr. H_2O.
Z 0,1100 „ „ „ 0,16613 „ $BaSO_4$.
Z 0,1668 „ (744,5 mm. t.=15°) 12,8 cm.^{3} N_2.
Dla C_9H_5NS obliczono: C—67,88; H - 3,17; S—20,15; N—8,80,
znaleziono: C—66,69; H—3,38; S—20,74; N—8,95.

Niewielką ilość tej substancji, rozpuszczonej na gorąco w ksylolu, zadano gorącym stężonym roztworem kwasu pikrynowego w ksylolu. Po zmieszaniu obu roztworów szybko wypada osad krystaliczny o zabarwieniu pomarańczowem; po parokrotnej krystalizacji jego t. topn. wynosi 258—261°.

Przez ogrzewanie tegoż produktu z kwasem siarkowym rozcieńczonym (jedna część kwasu siarkowego o c. wł. 1,84 na dwie części wody) otrzymuje się początkowo słabo-żółty roztwór, z którego po oziębieniu bardzo powoli wykrystalizowuje ciało o jasno-żółtem zabarwieniu. Kryształki te ogrzewane po wysuszeniu zwęglają się w t. 270°.

Ciało w benzolu nierozpuszczalne, po oddzieleniu go od związku rozpuszczalnego w tym rozczynniku, było kilkakrotnie krystalizowane z kwasu octowego i przemyte gorącą wodą.

Otrzymano ostatecznie produkt w postaci długich błyszczących igieł, topniejących w t. 305—305,5°, rozpuszczalnych w kwasie octowym i we wrzącym ksylolu. Próby na obecność w nim siarki i azotu wypadły dodatnio. Analiza ilościowa dała wyniki następujące:

Z 0,1509 gr. produktu otrzymano: 0,3726 gr. CO_2 i 0,0420 gr. H_2O
Z 0,1546 gr. „ „ 0,3845 gr. „ „ 0,0451 gr. „
Z 0,1024 gr. „ „ 0,1512 gr. $BaSO_4$
Z 0,1292 gr. „ (770,5 mm.; t=22°) 9,7 cm.³ N_2
Z 0,1018 gr. „ (764,3 mm.; t=21,5°) 8,19 cm.³ N_2
Obliczono dla C_9H_5NS: C — 67,88; H — 3,17; S — 20,15; N — 8,80
Znaleziono: I „ 67,34; „ 3,11; „ 20,21: „ 8,60
II „ 67,52; „ 3,12; „ — „ 9,15

Z substancji tej w sposób taki sam, jak opisano już poprzednio, został otrzymany pikrynian i związek z kwasem siarkowym. Pikrynian jest to czerwony osad krystaliczny, który po kilkakrotnej krystalizacji z ksylolu posiadał t. topn. 278—279°. Związek z kwasem siarkowym ma wygląd błyszczących złotożółtych kryształków; po upływie dłuższego czasu zmieniają one częściowo swą barwę pierwotną na żółto-czerwoną.

Przez ogrzewanie z kwasem azotowym (c. wł. 1,5) w zatopionej rurze w ciągu trzech godzin do t. 150° otrzymano żółtawy roztwór i osad tejże barwy. Zadano wodą i zagotowano, następnie przesączono. Większa część osadu pozostała na sączku, z przesącza wypadło ciało stałe, które po dwukrotnej krystalizacji z wody ma zabarwienie jasno-żółte. Jego t. topn. wynosi 227—229°. Tak sposób otrzymania, jak wygląd i t. topnienia wskazują, że jest to kwas nikotynowy, czyli β-pirydynokarbonowy.

Własności pikrynianu, związku z kwasem siarkowym i powstawanie kwasu nikotynowego świadczy dostatecznie, że otrzymany produkt jest tiochinantrenem.

Z pozostałej jeszcze bardzo niewielkiej ilości tiochinantrenu i jodku etylu, ogrzewając w zatopionej rurze w ciągu 10 godzin do t. 180°, otrzymaliśmy produkt przyłączenia w postaci ciała stałego o barwie ciemno-czerwonej. Materjał surowy topił się w 198—206°.

Zakład Chemji Ogólnej Politechniki Warszawskiej.

Résumé.

On a obtenu en chauffant la quinoléine avec du soufre deux produits crystallins; l'un de ces produits en forme de courtes et délicates aiguilles dont la température de fusion apparait 249—251° et capable d'entrer en combinaison avec l'acide picrique et sulfurique sa formule empirique etant C_9H_5NS; le second identifié conformément à ses propriétés et données analytiques avec le tioquinanthrène, obtenu par Edinger. La structure de ce composé, présentée par Edinger, et qui diffère de l'ancienne conception du même auteur en ce qu'elle contient deux atomes d'hydrogène de plus, et en ce que les atomes de soufre y possèdent quatre valences, ne semble pas aux auteurs suffisement prouvée à l'etat présent des recherches sur cet objet.

OD REDAKCJI.

Odpowiedzialność za treść prac ogłaszanych w „Rocznikach Chemji“ ponoszą sami autorzy.

Prace winny być pisane możliwie zwięźle i treściwie oraz winny zawierać na końcu krótkie streszczenie najważniejszych wyników. Pożądane jest dołączenie do nich *krótkich streszczeń*, nieprzekraczających 1 — 2 stron druku, w językach obcych: francuskim, angielskim, niemieckim lub włoskim.

Cytaty należy podawać u dołu stron rękopisu, przyczem winny one zawierać początkową literę imienia oraz nazwisko autora pracy, skrócony tytuł czasopisma (według skrótów opracowanych przez *„American Chemical Society“*, których zestawienie podano w Roczn. Chemji, 1922. 2, 5), tom oraz początkową stronę pracy, wreszcie rok wydawnictwa w nawiasie, jak np.: R. Robertson J. Chem. Soc. **94**. 1241 (1909); A. J. Fourcroy, Ann Chim. Phys. [1], **21**, 189 (1797); I. H. Van't Hoff, Z. Physik. Chem. **16**, 411 (1895); O. Wallach, F. I. Pount, B. **28**, 2714 (1895).

Rękopisy nadsyłane do redakcji należy pisać możliwie czytelnie i wyraźnie, najlepiej na maszynie, *po jednej tylko stronie* oddzielnych kartek numerowanych, zaznaczając w nich miejsce na rysunki, np. rys. 3. — **Rysunki**, możliwie najprostsze, winny być wykonane starannie, czarnym tuszem, na oddzielnych kartkach białego papieru rysunkowego. — **Oddzielne tablice** z rysunkami będą dołączane tylko wówczas, gdy autorzy zechcą pokryć koszta ich reprodukcji.

Odbitek otrzymują autorzy 50 egzemplarzy bezpłatnie, większą liczbę tylko po pokryciu kosztów druku i papieru.

Korektę (drugą) prowadzą sami autorzy, przyczem ponoszą oni koszta, spowodowane dokonywaniem większych zmian w pierwotnym tekście rękopisu.

Rękopisy należy przesyłać pod adresem:

„REDAKCJA ROCZNIKÓW CHEMJI“
PROF. DR. JAN ZAWIDZKI
Warszawa, Politechnika, Koszykowa 75.

U W A G A!

Zeszyt 7—9-ty tomu II-go „ROCZNIKÓW CHEMJI“ ukaże się w ciągu miesiąca **listopada** r. b.

ANNALES DE CHIMIE.

SOMMAIRE:

A. Comptes rendus de la Société Chimique de Pologne: Pg.

1. Compte rendu des séances du Conceil d'Administration . . 1
2. Compte rendu des séances générales 7
3. Compte rendu du Trésorier 12
4. Compte rendu des séances scientifiques 15
5. Compte rendu des séances scientifiques, Section de Cracovie 16
6. Compte rendu des séances scientifiques, Section de Lwow . 17
7. Compte rendu des séances scientifiques, Section de Lodź . 20
8. Compte rendu des séances scientifiques, Section de Poznan 26
9. Compte rendu de 1-er Congrès des Chimistes de Pologne . 30
10. Compte rendu de la 4-me Conférence internationale de la Chimie pure et appliquée par W. Swiętosławski . . . 53

B. Mémoires présentés à la Société Chimique:

1. *Jan Zawidzki,* Sur le mécanisme moléculaire-cinétique des réactions autocatalytiques 64
2. *Kazimierz Smoleński,* Recherches sur le corps péctiques 86
3. *Kazimierz Smoleński,* Essais de préparation de methyl-glucuronide par oxydation du methyl-glucoside 153
4. *Mieczysław Dominikiewicz,* Une methode d'analyse microchimique des carbonates 165
5. *Ludwik Szperl et Tadeusz Jezierski,* Sur l'action du soufre sur les composés organiques. VII. Quinoléine et soufre 177

Tłocznia Tow. „Straży Kresowej" Jasna 8, Warszawa.