ROCZNIKI CHEMJI

POLITECHNIKA ŚL. BIBLIOTEKA Gliwice
P. 162/28

ORGAN

POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO

WSPÓŁZAŁOŻYCIEL I PIERWSZY REDAKTOR (1919—†1928)
JAN ZAWIDZKI

REDAKTOR:
W. ŚWIĘTOSŁAWSKI

SEKRETARZ REDAKCJI:
A. DORABIALSKA

ROCZNIK 1928
TOM VIII ZESZYT 8

WARSZAWA 1928

NAKŁADEM POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO
WYDANO Z ZASIŁKU MINISTERSTWA WYZNAŃ RELIGIJNYCH I OŚWIECENIA PUBL.

TREŚĆ:

Str.

A. SPRAWOZDANIA:

1. Sprawozdania z posiedzeń Zarządu Głównego Tow. . . . XXI
2. Sprawozdania z posiedzeń naukowych Tow. XXII

B. PRACE:

41. *W. Heller:* O zależności stałej szybkości procesów kinetycznych w układach niejednorodnych od temperatury i intensywności mieszania 445
42. *A. Dorabialska:* O cieple promieniowania-β i -γ radu . . 475
43. *T. Miłobędzki i J. Walczyńska:* Synteza kwasu podfosforowego . 486
44. *S. K. Kon:* Badania ilościowe nad fotochemją witaminy D . 502

DO DNIA 10.XI.28 NADESŁANO DO REDAKCJI PRACE NASTĘPUJĄCE:

22.X.28. *M. Dominikiewicz:* Budowa leucytu i kaolinianów złożonych.
29.X.28. *F. Makulec, R. Małachowski i L. Manitius:* O niektórych przemianach kwasu propino-α,γ-dwukarbonowego.
5.XI.28. *W. Świętosławski i S. Poznański:* O stałej reakcji estryfikacji w fazie gazowej.
9.XI.28. *J. H. Kolitowska:* O działaniu bromku fenylomagnezowego na pięciochlorek fosforu.
9.XI.28. *T. Miłobędzki i K. Boratyński:* Acydymetrja kwasu fosforowego wobec wskaźników.
9.XI.28. *H. Herszfinkiel:* O zachowaniu się osadu promieniotwórczego w wodzie podczas czynności, które prowadzą do usuwania emanacji z wody.

Druk zeszytu ukończono dn. 24.XI.28.

TOWARZYSTWO
ZAKŁADÓW CHEMICZNYCH

„STREM"

SP. AKC.

Zarząd: Warszawa, Mazowiecka 7

Telef.: 56-65, 314-30, 273-17 i 120-00.

Łój kostny, Klej kostny
i skórny, Mączki kostne
nawozowe, Oleina, Glice-
ryna techniczna i farma-
ceutyczna, Stearyna.

BERENT i PLEWIŃSKI

W WARSZAWIE, UL. MONIUSZKI № 12
(1-sze piętro). TELEFON 28-89.

SKŁAD PRZYRZĄDÓW DO LABORATORJÓW CHEMICZNYCH I BAKTERJOLOGICZNYCH. PRZYRZĄDY DO KONTROLI TECHNICZNEJ.

WYTWÓRNIE: PRZYRZĄDÓW PRECYZYJNO-MECHANICZNYCH METALOWYCH, PRZYRZĄDÓW SZKLANYCH DĘTYCH JAK AREOMETRY, TERMOMETRY I T. P.

NAPRAWA: WAG ANALITYCZNYCH I PRECYZYJNYCH, POLARYMETRÓW, MIKROSKOPÓW I T.P.

II-GI ZJAZD

Chemików Polskich

odbędzie się w Poznaniu 2—4 lipca 1929 r.

Prace naukowe Zjazdu będą podzielone między sekcje:

1) chemji nieorganicznej i fizycznej,
2) chemji organicznej i biologicznej,
3) technologiczną,
4) pedagogiczną.

Czas przemówień poszczególnych referatów max. 15 min., łącznie zaś z dyskusją — 25 minut.

Ostateczny termin zgłaszania referatów — 1 luty 1929 r. Wszelkie sprawy i zapytania związane z II Zjazdem prosimy skierowywać pod adresem:

Sekretarjat Polskiego Towarzystwa Chemicznego
Warszawa Politechnika, Polna 3.

Przemysłowo-Handlowe
Zakłady Chemiczne

LUDWIK SPIESS i SYN

SP. AKC.

Warszawa, ul. Daniłowiczowska 16

polecają:

PŁYNY MIANOWANE I ODCZYNNIKI,
BARWNIKI DLA BADAŃ MIKROSKOPOWYCH,
ANAESTHOSAL (Aceton-chloroform),
AUROSAN (Tiosiarczan sodowy złota),
MESOTOL (Ester etylowo-salicylowy),
NOVARSENOBENZOL (Sól sodowa dwuoksy-dwu-amido-arsenobenzolo-metyleno-sulfoksylatu),
PHOSPHIT (Organiczny związek fosforu),
WSZELKIE ŚRODKI LECZNICZE, OPATRUNKOWE i DEZYNFEKCYJNE,
ZAPRAWĘ PYŁOCHŁONNĄ, POWSTRZYMUJĄCĄ PODNOSZENIE SIĘ KURZU W SALACH WYKŁADOWYCH.

Wyciąg z katalogu wydawnictw
KASY im. MIANOWSKIEGO
w Warszawie, Pałac Staszica.

ADAMCZEWSKI S. Oblicze poetyckie Bartłomieja Zimorowicza 10.—
Bibljografja Geologiczna Polski Nr. 5 (r. 1926) . . . . —.60
DIHM J. Niemcewicz jako polityk i publicysta w dobie Sejmu Czteroletniego . . . . . 6.—
GĄSIOROWSKI S. J. Malarstwo minjaturowe grecko-rzymskie 37.80
GOŁĄB S. Ustawa o prawie autorskiem 10.60
Materjały odnoszące się do działalności Rządu w czasie 15.V.1926 — 31.XII.1927. Sprawozdania Ministrów . . 20.—
MOSZYŃSKI K. Polesie Wschodnie. Materjały etnograficzne z wschodniej części b. powiatu mozyrskiego oraz z powiatu rzeczyckiego . . . . . 18.—
NOAKOWSKI S. Zamki i pałace polskie. Fantazje architektoniczne. 8 rysunków dwubarwnych i 4 pięciobarwne z tekstem polskim lub francuskim . . . . . 12.—
Ochrona Przyrody z. VII 4.50
PAWLIKOWSKI J. Prawo ochrony przyrody 2.80
Poradnik dla Samouków t. VII Botanika, cz. 2-a . . . 15.—
" " " Plan i metoda opracowania. Informacje dla współpracowników nowego wydania Poradnika dla Smouków 1.80
Prace filologiczne. T. XI. . . . . 18.—
" " T. XII (Poświęcony jubileuszowi prof. Łosia). 18.—
Prace Zoologiczne. T. VI. z. 3 . . . . . 3.75
Przegląd Filozoficzny. R. XXX z. 2/3 . . . . . 5.—
Przegląd Geograficzny. T. VII z. 3/4 . . . . . 5 —
Roczniki Chemji. T. VII z. 6/7, 8, 9 . . . . . po 2.—
" " T. VIII z. 1/2 . . . . . 2.50
SIERPIŃSKI W. Zarys teorji mnogości. Cz. 2. Topologja ogólna 11.25
SMOLEŃSKI K. Co Polska traci skutkiem niedostatecznego uprawiania chemji i technologji chemicznej . . . —.60
SOKOŁOWSKI M. Ochrona przyrody w szkole . . . 1.70
Sprawozdanie Komisji ankietowej. I Budownictwo mieszkaniowe 6.—
" " " II Cegła . . . . . 2.—
" " " III Cement . . . . 3.—
" " " IV Drzewo . . . . 6.—
" " " V Węgiel . . . . . 14.—
" " " VII Młynarstwo . . . 3.—
" " " IX Przemysł Cukrowniczy . 7.—
" " " X Nawozy sztuczne . . 3.—
Sprawozdania Państwowego Instytutu Geologicznego. T. IV z. 1/2 22.—
Szkoły Wyższe Rzeczypospolitej Polskiej. Książka informacyjna ze skorowidzem nazwisk profesorów Wyższych Uczelni 15.—
TROJANOWSKI A. Słownik tkacko-wykończalniczy w 5-iu język. 5.60
Uranja. Czasopismo Miłośników Astronomji. R. VI. N. 4 . 1.60
WASILEWSKI Dr. ALEKSANDER. Prace . . . . . 3.—
WINID W. Kanał Bydgoski. Monografja z licznegmi wykresami i 17-tu tablicami statystycznemi . . . . . 20.—
WÓYCICKI Z. Krajobrazy roślinne Polski z. XIII (Puszcza Kampinowska) 13.20

Ekspedycja wydawnictw Kasy czynna jest codziennie od 9-ej do 18-tej. Telefon Sekretarjatu 7-07, telefon Biura Wydawnictw 47-15. Pracownicy naukowi oraz młodzież akademicka przy zgłoszeniach w Biurach Kasy otrzymują ustępstwo od cen katalogowych.

Sprawozdania z posiedzeń Polskiego Towarzystwa Chemicznego.

I

Sprawozdania z posiedzeń Zarządu Głównego Towarzystwa.

Posiedzenie CXXXIV z dn. 18 października 1928 r. Obecni przewodniczący prof. Miłobędzki, członkowie pp.: Dorabialska, Jezierski, Lampe, Pleśniewicz, Pytasz, Szperl, Świętosławski, Trepka, Zawadzki i delegat Wydziału Chemji Politechniki Warszawskiej prof. Woyno. Postanowiono urządzić w grudniu r. b. uroczyste posiedzenie poświęcone uczczeniu pamięci ś. p. prof. Jana Zawidzkiego oraz poprzeć wydanie jednej z prac naukowych pozostałych po ś. p. zmarłym profesorze. Przyjęto regulamin Komisji Zjazdów Chemicznych i na jej członków wybrano pp.: inż. T. Jezierskiego, prof. Lampego i prof. J. Zawadzkiego. II Zjazd Chemików Polskich odbędzie się w Poznaniu między 2—4 lipca 1929 r. Uproszono p. prof. Świętosławskiego i p. doc. Dorabialską o pozostanie na ich dotychczasowych stanowiskach w Redakcji „Roczników Chemji". Zdecydowano, że nazwisko ś. p. prof. J. Zawidzkiego będzie stale figurowało na okładce „Roczników Chemji", jako ich założyciela.

Na członków nadzwyczajnych zostali przyjęci pp.:

963. Basiński Antoni, asyst. Uniwers. St. Bat., Wilno, Piłsudskiego 5 m. 2.
964. Eduard Bureš, doc. Uniwersytetu w Pradze Czeskiej, Praha XIII, Vršovice, Palackého 45/III.
965. Chrzanowska Róża, mag. filozofji, Poznań, Wrocławska 30.
966. Dąbrowski Henryk, inż. chem., Warszawa, Koszykowa 11 m. 6.
967. Fijałkowski Czesław, chemik—technik, Warszawa, Śliska 46 m. 20/21.
968. Grochowski Mieczysław, inż. chem., Warszawa, Polna 50 m. 25.
969. Kaczorowski Antoni, inż. chem., Warszawa—Żoliborz, Chem. Inst. Bad.
970. Klimowski Włodzimierz, stud. Uniwers. St. Bat., Wilno, Parkowa 9 m. 1.
971. Kontowttówna Halina, absolw. Uniw. St. Bat., Wilno, Sosnowa 4.
972. Leppert Zygmunt, inż. chem., Warszawa, Al. Jerozolimskie 34 m. 4.
973. Łukowski Aleksander, inż. chem., Warszawa—Żolibórz, Chem. Inst. Bad.
974. Mantel Stan. Juljan, inż. chem., Warszawa—Żolibórz, Chem. Inst. Bad.
975. Nowakowski Aleksander, asyst. Uniwers., Poznań, Zakł. Chemji Nieorg.
976. Pohoska Marja, inż. chem., Poznań—Sołacz, Mazowiecka 42.
977. Rosental Cezarjusz, stud. Pol. Warsz., Żychlin, cukrownia Model.
978. Saliłówna Anna, absolw. Uniw. St. Bat., Wilno, Gdańska 6.

II

Sprawozdania z posiedzeń naukowych Towarzystwa.

Posiedzenie CXLVII z dn. 18 października 1928 r.

251. Prof. dr. T. Miłobędzki i inż. J. Walczyńska: „Synteza kwasu podfosforowego.

252. Prof. dr. T. Miłobędzki w imieniu Dr. H. Kolitowskiej: „O działaniu bromku fenylomagnezowego na pięciochlorek fosforu".

Praca była przedsięwzięta w porozumieniu z prof. T. Miłobędzkim w celu zbadania budowy PCl_5 drogą redukcji tego chlorku przez C_6H_5MgBr. Jako produkty redukcji zostały otrzymane: fenylofosfina $P(C_6H_5)_3$, dwufenyl $(C_6H_5)_2$ i dwuchlorofenylofosfina $Cl_2P(C_6H_5)_3$ wzgl. tlenek $OP(C_6H_5)_3$. Nie powstały ani pięciofenylofosfina $P(C_6H_5)_5$ ani chlorek fenylu. Te doświadczenia potwierdzają dawniejsze wyniki badań T. Miłobędzkiego i H. Kolitowskiej, iż w pięciochlorku fosforu trzy atomy fosforu zachowują się odmiennie od dwu pozostałych; owe dwa odmienne atomy chloru nie mają jednak w tym przypadku działania drobiny dwuatomowej wolnego chloru. Ubocznie zostały otrzymane — bromek dwuwodny czterofenylofosfiny $BrP(C_6H_5)_4 . 2H_2O$ i eteran o składzie $C_6H_5MgBr . MgBr_2 . MgCl_2 . 4(C_2H_5)_2O$.

WITALI HELLER.

O zależności stałej szybkości procesów kinetycznych w układach niejednorodnych od temperatury i intensywności mieszania.

Sur la constante de vitesse des processus cinétiques en systèmes hétérogènes, considérée comme fonction de la température et de l'intensité de l'agitation.

(Otrzymano 6.IX.28).

Badania nad kinetyką w układach niejednorodnych zmierzają ostatnio przeważnie do sprawdzenia na nowym materjale doświadczalnym zasad teorji dyfuzyjnej Nernsta, względnie do jej uzupełnienia i rozszerzenia.

Do celu tego prowadzi szczegółowe zbadanie różnych czynników, warunkujących szybkość dyfuzji oraz szybkości reakcji chemicznej na powierzchni granicznej faz. Od wzajemnego ustosunkowania się obu tych szybkości zależy mniej lub bardziej dyfuzyjny charakter kinetyki procesu.

Możliwość istnienia obok procesów wybitnie dyfuzyjnych również takich, w których przeważa chemizm reakcji, oraz procesów o charakterze pośrednim była szczegółowo rozważana przez Van Name'a i Hill'a[1]) i potem przez Jabłczyńskiego i Hermanowicza[2]).

Ostatni z tych trzech przypadków został, zdaje się przez Van Name'a i Hill'a[3]) stwierdzony, choć coprawda dowody teoretyczne nie są jeszcze wystarczające.

Drugi wypadek, t. j. taki, kiedy szybkość dyfuzji jest w porównaniu z szybkością reakcji chemicznej praktycznie nieskończenie wielka, został

---

[1]) R. G. Van Name i D. U. Hill, Am. Journ. Science [4], 42, 301 (1916).
[2]) K. Jabłczyński i E. Hermanowicz, Roczniki Chem. 6, 466 (1926).
[3]) l. c.

z pewnością przez Centnerszwera i Zabłockiego[1]) oraz Jabłczyńskiego i Hermanowicza[2]) stwierdzony dla procesu rozpuszczania się glinu w kwasie solnym.

Dowodem rozstrzygającym był tu wpływ temperatury i intensywności mieszania na stałą szybkości reakcji. Znane jest bowiem, że szybkość reakcji chemicznej z podwyższeniem temperatury o 10^0 wzrasta mniej więcej podwójnie, coby się też odpowiednio musiało odbić na wartości stałej. Zależność stałej od temperatury byłaby więc potęgowa i pospolicie mogłaby być wyrażona wzorem:

$$K_{t_1} = K_t . 2^{\frac{t_1 - t}{10}}$$

Wpływ zmiany częstości obrotów mieszadła musiałby być nieznaczny, a nawet, poczynając od pewnej granicy, wcale nie powinienby się uwidoczniać. Do roztworu przechodziłoby w jednostce czasu, w razie, gdy reakcja chemiczna jest powolna, tyle produktów reakcji, ile ich się w tymże czasie tworzy, mieszanie nie przyśpiesza bowiem samej reakcji chemicznej.

Taki wpływ szybkości mieszania i temperatury na stałą rekcji został w ogólności w wyżej wspomnianym procesie rozpuszczania się glinu w kwasie solnym istotnie ustalony.

Również i dla stwierdzenia dyfuzyjnego charakteru procesu najbardziej decydujące znaczenie posiada, obok wpływu na stałą takich czynników, jak: wielkość samego spółczynnika dyfuzji ciała reagującego, względnie produktów reakcji, dodanie nieelektrolitu (jak naprz. alkoholi), lepkość, oddziaływanie tegoż ciała reagującego na różne ciała rozpuszczane i t. p. — szczególnie wpływ mieszania i temperatury.

Wpływ szybkości mieszania i temperatury na kinetykę procesów o charakterze dyfuzyjnym.

Zwiększenie szybkości mieszania, zmniejszając grubość warstewki adhezyjnej δ, powiększa przy pozostałych warunkach niezmiennych, wartość stałej K procesu kinetycznego[3]) w ten sposób, że K jest funkcją linjową n — częstości, liczonej zwykle w ilości obrotów na min., i może być przedstawiona równaniem następującem, na licznych przykładach stwierdzonem przez Kleinównę[4]).

---

[1]) M. Centnerszwer i W. Zabłocki. Z. phys. Chem. **122**, 455 (1926).

[2]) l. c.

[3]) Używam nadal tego zwrotu, zamiast wyrażenia: stała szybkości reakcji albo rozpuszczania, gdyż reakcja chemiczna rozpuszczania nie wchodzi tu w grę.

[4]) A. Klein, Z. Anorg, Chem. **137**, 56 (1924).

$$K = an + b, \qquad (1)$$

gdzie b — wartość stałej dla $n = 0$, którą można oznaczyć przez ekstrapolację graficzną, albo rachunkowo, charakterystyczna dla danego procesu, niezależna od aparatury; a — spółczynnik kątowy prostej, przedstawionej przez funkcję (1), zależny od zestawienia aparatury i od sposobu mieszania.

Wpływ temperatury na stałą K w układach niejednorodnych, tak jaskrawo się różni od wpływu temperatury na szybkość reakcji chemicznej w układach jednorodnych, że był zawsze uważany, jako najbardziej przekonywający dowód na korzyść teorji dyfuzyjnej.

Spółczynnik bowiem temperaturowy procesów kinetycznych w układach niejednorodnych leży mniej więcej w tychże granicach, co i spółczynnik temperaturowy dla dyfuzji.

Niestety, pomiary spółczynnika temperaturowego, mimo iż w każdej prawie pracy były robione tak, że niesposób nawet przytoczyć wszystkich, wykonywane były w małym zakresie i niezawsze we właściwy sposób.

Ograniczano się do pomiarów w jednym, rzadko w 2—3-ch przedziałach temperatur, zawsze dla jednej tylko wartości n. (Pomijam wogóle pomiary, robione bez mieszania cieczy reagującej, gdyż widocznie δ nie jest wtedy stałe w czasie i teorja dyfuzyjna nie może tu mieć zastosowania).

Jedyne liczniejsze pomiary, przy $n = \text{const.}$ wykonane były przez Wildermann'a [1]), a szczególnie dokładnie przez Van Name'a [2]).

Pojedyńcze pomiary w różnych pracach wykonywano niezawsze w jednakowych przedziałach temperatur, a niekiedy nawet brano średnią z oznaczeń w odległych znacznie przedziałach temp., co oczywiście jest niesłuszne, gdyż, jak to wynika z dalszych rozważań, należy oczekiwać, że wartości spółcz. temp. odniesione do różnych wartości stałej K nie mogą być równe. Pomiary te niezawsze więc mogą być porównywane.

W ogólności zostało stwierdzone, że spółczynnik temperaturowy, mierzony jako $\frac{\Delta K}{\Delta t . K}$, waha się w granicach 2% do 3% na 1 stopień, w niektórych tylko przypadkach przyjmując wyjątkowo niskie, lub wysokie wartości. W tychże granicach, w większości przypadków leży i spółczynnik temp. dyfuzji elektrolitów w roztworach rozcieńczonych i w wodzie.

Stąd wysuwano jedynie wnioski o mniej lub więcej dyfuzyjnym charakterze procesu. Dokładna jednak znajomość zmienności spółczynnika dyfuzji D ze zmianą temperatury pozwoli, jak niżej okażę, przewidzieć

---

[1]) M. Wildermann, Z. phys. Chem. **66**, 445 (1909).
[2]) R. G. Van Name, Am. Journ. Science [4], **43**, 449 (1917).

przypuszczalny przebieg takiejże zmienności stałej K. Dlatego też zatrzymam się nieco nad tem zagadnieniem.

Zależność spółcz. dyf. elektrolitów od temperatury oznaczona została dla różnych ciał przez liczne badania doświadczalne, z których wymienię prace: de Heen'a[1]), Weber'a[2]), Schumeister'a[3]), Öholm'a[4]), oraz wyprowadzona teoretycznie przez Nernst'a[5]) w zupełnej zgodności z danemi doświadczalnemi w pracy jego i Öholm'a licznie przytoczonemi. Zależność ta może być wyrażona w szerokich granicach temperatur (w badaniach de Heen'a od 0°—60°) przez funkcję linjową:

$$D_t = D_{t_1}[1 + \alpha(t - t_1)] \qquad (2)$$

gdzie D_t i D_{t_1} — spółczynniki dyfuzji w temperaturach t i t_1; α — spółcz. temp. odnoszony zwykle do temp. $t_1 = 18°$; α waha się w wyżej podanych granicach, najczęściej jednak wynosi od 0,024—0,026 i jest prawie niezależny od rodzaju dyfundującego elektrolitu. W wyższych temperaturach niekiedy D wzrasta prędzej, niż odpowiednia temperatura[6]).

Ze wzoru (2) wynika, że $D_t = 0$, gdy $t = t_1 - \frac{1}{\alpha} = \tau$.

Oznacza to, że prosta, przedstawiająca D jako funkcję t, przecina oś temperatur w punkcie, odpowiadającym temp. $t = \tau$, która dla dyfuzji w wodzie i w roztworach rozcieńczonych wynosi ok.—23°. Punkt ten charakteryzuje dyfuzję tak samo, jak i spółcz. temp., nie jest natomiast zależny od temperatury, do której odnosimy pomiar, wobec czego w dalszym ciągu będę się w odnośnych rozważaniach posługiwał wielkością τ.

Na podstawie wyżej wyłożonych praw zmienności D z temperaturą może być przewidziany podobny przebieg zmienności stałej K dla procesów, do których się stosuje teorja dyfuzyjna w następujący sposób.

Wychodząc z zależności podstawowej teorji dyfuzyjnej, $K = \frac{D}{\delta}$, jest więc K proporcjonalne do D w każdej temp., a nadto zakładając, że przy zachowaniu niezmiennych warunków mieszania δ = const. w każdej temperaturze (co potem, str. 459 zostanie uzasadnione) można przewidzieć że:

1°. K będzie w zależności linjowej od temperatury.

2°. W przypadku, gdy faza ciekła jest roztworem rozcieńczonym prosta przedstawiająca K jako $f(t)$, dla n = const. przetnie oś temp.

---

[1]) de Heen, Belg. Acad. Bull. [3], 8, 219. Jahresber. f. Chemie, 145 (1884).
[2]) H. F. Weber, Wied. Ann. 7. 536 (1879).
[3]) Schumeister, Wien. Berichte 79, II, 623 (1879).
[4]) L. W. Öholm, Z. phys. Chem. 50, 309 (1904).
[5]) W. Nernst, Z. phys. Chem. 2, 613 (1888).
[6]) por. W. Ostwald, Grundriss der Allgem. Chemie, 193 (1920).

w punkcie, odpowiadającym temp. ok.—23°, albowiem $K=0$, gdy $D=0$, a więc, gdy $t=\tau$.

3°. Dla danego procesu kinetycznego wnioski powyższe stosują się do każdego n zosobna. Proste przeto, wyrażające K jako $f(t)$ dla poszczególnych $n=$const. przetną się w jednym punkcie, leżącym na osi temp., odpowiadającym wartości τ dla D w danym procesie kinetycznym.

Celem doświadczalnego sprawdzenia tych wniosków został najpierw zbadany proces rozpuszczania się cyny w chlorku żelazowym. Wybór tego właśnie procesu był nieco przypadkowy, lecz okazał się bardzo dogodny do pomiarów stałej, która w odpowiednio dobranych warunkach zachowywała zupełnie dobrze swoją wielkość.

I. Rozpuszczanie się cyny w roztworze wodnym chlorku żelazowego.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.

Cynę metaliczną w pałeczkach marki „Kahlbaum" walcowano i wycinano płytki prostokątne o powierzchni ok. 25 cm^2, zawsze dokładnie mierzonej przed doświadczeniem. Płytkę, której dolną stronę i brzegi pokrywano parafiną, umieszczano na szklanem trzymadełku na dnie naczynia cylindrycznego, o pojemności ok. 800 cm^3. Naczynie znajdowało się w dużym termostacie wodnym, w którym utrzymywana była jednostajna temperatura przez ciągłe mieszanie wody. Ciecz w naczyniu mieszana była równomiernie przy pomocy mieszadła wiatraczkowego, poruszanego motorkiem elektrycznym.

Dokładnie jednakowe ustawienie aparatury, t. j. wzajemne położenie mieszadła i płytki było we wszystkich pomiarach ściśle przestrzegane. Zupełna zgodność niektórych pomiarów, wykonanych w przeciągu pracy, w różnym czasie, w jednakowych warunkach temperatury i mieszania (por. Tabl. I) [1]) daje całkowitą pewność identycznego we wszystkich doświadczeniach zestawienia używanej aparatury.

Reakcje, zachodzące podczas rozpuszczania się cyny w roztworze wodnym chlorku żelazowego mogą być przedstawione przez równania:

$$1.\quad Sn + 2FeCl_3 = SnCl_2 + 2FeCl_2$$
$$2.\quad SnCl_2 + 2FeCl_3 = SnCl_4 + 2FeCl_2.$$

Do roztworu dodawano zawsze 10 cm^3 10 n. kwasu solnego na 500 cm^3 cieczy [2]), aby zapobiec tworzeniu się przez hydrolizę wodoro-

[1]) Kolejność Nr. Nr. doświadczeń nie odpowiada kolejności pomiarów.

[2]) odpowiednio przeliczając stężenie $FeCl_3$.

tlenku, który w nieobecności kwasu pokrywał szarawym nalotem płytkę, przeszkadzając rozpuszczaniu.

W otrzymywanem stężeniu — 0,2 n, kwas solny na cynę nie działa. Zostało to stwierdzone w sposób następujący: 1°. płytka cynowa w 0,2 n HCl w temp. 25°, przy największej stosowanej częstości $n = 600$ nie rozpuszcza się; 2°. dodanie 5-cio krotnej ilości HCl — 50 cm^3 do 450 cm^3 roztworu $FeCl_3$ na wielkość stałej nie wpłynęło zupełnie, jak widać z porównania dośw. Nr. 13 z dośw. Nr. 12, wykonanem w zwykłych warunkach (p. Tabl. I).

Obie fazy reakcji zachodzą bardzo szybko na powierzchni płytki. Faza 2, wobec nadmiaru $FeCl_3$ w obecności HCl przebiega praktycznie do końca, jak tego dowodzą badania Kahlenberg'a[1]) i Noyes'a[2]).

Z takiego przebiegu reakcji wynika obliczenie stałej K szybkości procesu według wzoru Boguskiego[3]):

$$K = \frac{2{,}303 \cdot v}{\Delta t \cdot s} \log \frac{a - x_1}{a - x_2}, \qquad (3$$

gdzie v — objętość roztworu, stała w odstępie czasu Δt, na początku dośw. zawsze 500 cm^3,

s — powierzchnia płytki w cm^2,

a — stężenie początkowe płynu liczone w cm^3 $KMnO_4$, zużytego na zmianowanie 10 cm^3 zredukowanego chlorku żelaza.

x_1 i x_2 — stężenia na początku i w końcu odstępu czasu Δt, liczone również w cm^3 $KMnO_4$, zużytego na zmianowanie 10 cm^3 płynu reagującego. Δt zawsze równe 10 minutom.

W niektórych wypadkach, gdy próbki nie udawało się z jakichkolwiek powodów zmianować, brano przy obliczeniu średnią objętość v, pomiędzy podaną w tablicy, a kolejno następującą, w czasie podwójnym $\Delta t = 20$ m. co wszędzie zaznaczone jest gwiazdką *).

Jednym z produktów rozpuszczania się Sn w $FeCl_3$ jest $SnCl_4$, który może działać na cynę według równania:

$$3.\quad SnCl_4 + Sn = 2\,SnCl_2.$$

Jednakże, okazało się, że działanie to, na początku doświadczenia przynajmniej, nie uwidocznia się wcale; stała K bardzo dobrze utrzymuje swą wartość. W końcu jednak doświadczenia stała prawie zawsze wzrasta i przytem skok jest tem raptowniejszy, im wyższe są: stężenie początkowe, częstość obrotów n i temperatura.

---

[1]) Kahlenberg, J. Am. Chem. Soc. **16**, 314 (1894).

[2]) A. A. Noyes, Z. phys. Chem. **16**, 559 (1895).

*) Przy obliczaniu stałej procesu rozpuszczania się cyny w siarczanie żelazowym Van Name i Hill (l. c.) kładą we wzorze (3) $^1/_2 x$ zamiast x, gdyż stwierdzili, że w tym wypadku (w nieobecności jonu Cl) faza 2. reakcji wcale nie zachodzi.

Może to być wytłumaczone w ten sposób, że stała szybkości rozpuszczania się Sn w $SnCl_4$ jest bardzo mała w porównaniu ze stałą szybkości procesu głównego, jak to okazują poczęści doświadczenia, wykonane w tutejszej pracowni przez p. A. Basińskiego. Uwidocznia się więc wpływ $SnCl_4$ dopiero wtedy, gdy się w roztworze nagromadzi dostateczna ilość tej soli [1]), i to tem wyraźniej im większa jest szybkość tego nagromadzania się. Dlatego też, gdy na początku pracy używałem roztworu $FeCl_3$ ok. 0,3 n. w 25° nie osiągnąłem żadnych określonych wyników — stała zaraz od początku wzrastała. Najlepiej zaś utrzymuje swą wartość w niskiej temperaturze, przy użyciu ok. 0,1 n. roztworu $FeCl_3$, jak to widać z tablicy.

Wzrost stałej w końcu doświadczenia może być zresztą spowodowany również tem, że wskutek zużycia $FeCl_3$ faza 2 reakcji nie dobiega końca, tak że obok $FeCl_2$ mianuje się i $SnCl_2$.

Słuszność przedstawionego wyżej poglądu potwierdza również dośw. Nr. 16. Do płynu reagującego przed rozpoczęciem doświadczenia dodano chlorku cynawego tyle, że się około połowy $FeCl_3$ zredukowało.

Jak okazuje tablica, pierwsza wartość K zgodna jest z otrzymanemi w dośw. Nr. 14, natomiast wszystkie następne ciągle wzrastają. Wzrost następuje przy tej samej w przybliżeniu, co w dośw. Nr. 14, ilości zużytego $KMnO_4$ (por. [1]).

Nasycanie płynu przez CO_2 i puszczanie gazu na powierzchnię cieczy podczas doświadczenia okazało się zbyteczne, jak to okazuje zgodność dośw. Nr. 20 z doświadczeniem Nr. 19, w którem wszystkie czynności robione były w atmosferze CO_2.

Po doświadczeniu płytka pokryta była zawsze mniej lub więcej wyraźnym szarym, prawie czarnym nalotem, którego składu, wobec minimalnych ilości nie udało się stwierdzić. Powstawał nalot taki, nawet po krótkiem umieszczeniu płytki w płynie nieruchomym.

Nalot po doświadczeniu zmywano wodą i osuszano płytkę.

Przed doświadczeniem płytkę zawsze prawie trawiono w $FeCl_3$ zakwaszonym HCl, choć, jak się okazało, nie wywiera to żadnego wpływu na rozpuszczalność.

Pierwszą próbkę najczęściej odrzucano, gdyż warunki doświadczalne, jak temperatura, obroty i t. d. nie dawały się odrazu ustalić.

Pomiary robiono w 25°, 15°, 10° i 0°. W tym ostatnim przypadku naczynie okładano śniegiem. Temperatura jednak płynu była zawsze

---

[1]) Ilościowe zbadanie tej kwestji zdaje się być możliwe i będzie przeprowadzone. W wielu bowiem doświadczeniach skok stałej następuje przy określonem w przybliżeniu stężeniu powstającego $SnCl_4$ (uważając, że reakcja dobiega końca), zależnem głównie od stężenia początkowego $FeCl_3$.

nieco wyższa niż 0^0; wynosiła od $0{,}3^0 - 0{,}9^0$. Średnio biorę dla tych wszystkich pomiarów $0{,}5^0$ [1]).

T a b l i c a I.

Temp. $0{,}5^0$

Nr.	1		2		3		4	
n	200		300		300		400	
s	26,08		p. Nr. 1		p. Nr. 1		p. Nr. 1	
a	53,15		p. Nr. 1		p. Nr. 1		p. Nr. 1	
$FeCl_3$	0,1243 n.		p. Nr. 1		p. Nr. 1		p. Nr. 1	
v	x	K	x	K	x	K	x	K
500	3,06	(0,1134)	3,93	(0,1470)	3,86	(0,1443)	4,20	0,1581
490	5,76	0,1042	7,23	0,1306	7,31	0,1362	8,20	0,1601
480	8,16	0,0958	10,35	0,1296	10,56	0,1356	11,90	0,1581
470	10,58	0,0996	13,38	0,1319	13,62	0,1376	15,27	0,1536
460	13,07	0,1060	16,28	0,1341	16,49	0,1328	18,50	0,1572
450	15,36	0,1025	18,97	0,1303	19,23	0,1339	21,50	0,1562
440	—	—	21,50	0,1297	21,82	0,1345	—	—
430	21,50	0,0972	23,90	0,1302	24,12	0,1257	—	—
420	$\Delta t=30$	—	26,30	(0,1379)	26,53	(0,1394)	—	—
410	23,52	0,1039	28,57	(0,1387)	—	—	—	—
średn.		0,1013		0,1313		0,1338		0,1570

Nr.	5		6		7		8	
n	400		400		500		600	
s	p. Nr. 1		26,50		p. Nr. 1		26,08	
a	p. Nr 1		63,72		p. Nr. 1		63,72	
$FeCl_3$	p. Nr. 1		0,2167 n.		p. Nr. 1		0,2167 n.	
v	x	K	x	K	x	K	x	K
500	5,01	(0,1899)	10,40[1])	0,1665	5,61	(0,2136)	6,96	(0,2212)
490	8,81	0,1545	—	—	10,44	0,2016	12,85	0,2059
480	12,31	0,1513	14,94	0,1614	14,66	0,1915	17,94	0,1941
470	15,71	0,1569	19,25	0,1638	18,59	0,1937	22,85	0,2042
460	18,95	0,1596	23,35	0,1679	22,26	0,1978	27,37	0,2071
450	24,62[1])	0,1544	26,92	0,1576	25,34	0,1816	31,50	0,2078
440	—	—	30,48	0,1690	28,60	0,2102	35,40	(0,2180)
430	27,32	(0,1640)	33,61	0,1603	31,42	0,2012	38,80	0,2107
420	29,79	(0,1616)	36,85	(0,1807)	34,12	(0,2135)	42,20	(0,2365)
410	32,11	(0,1647)	—	—	36,34	0,1951	—	—
średn.		0,1553		0,1638		0,1956		0,2049

[1]) por. M. Centnerszwer i I. Sachs, Z. phys. Chem. **87**, 692 (1914), oraz Van Name i Hill (l. c.).

Temp. 10°.

Nr.	9		10		11	
n	300		500		600	
s	p. Nr. 1		25,86		p. Nr. 10	
a	p. Nr. 1		53,15		p. Nr. 10	
$FeCl_3$	p. Nr. 1		0,1243 n.		p. Nr. 10	
v	*x*	*K*	*x*	*K*	*x*	*K*
500	5,16	(0,1960)	6,38	(0,2472)	5,30	(0,2031)
490	9,49	0,1774	11,82	0,2344	11,96	0,2845
480	13,40	0,1729	16,69	0,2330	17,57	0,2714
470	16,93	0,1677	21,13	0,2361	22 56	0,2746
460	20,32	0,1731	25,25	0,2450	27,00	0,2795
450	23,46	0,1736	28,86	0,2413	30,95	0,2845
440	26,42	0,1772	31,96	0,2325	34,45	(0,2923)
430	29,10	0,1743	34,80	0,2390	—	—
420	31,68	(0,1823)	37,33	0,2408	—	—
410	—	—	39,68	(0,2553)	—	—
średn.		0,1737		0,2378		0,2789

Temp. 15°

Nr.	12		13		14		15		16	
n	300		300		400		600		400	
s	25,86		25,86		p. Nr. 12		p. Nr. 12		25,06	
a	33,78		31,02		p. Nr. 12		p. Nr. 12		33,54	
$FeCl_3$	0,07767 n.		0,07137 n.		p. Nr. 12		p. Nr. 12		0,07362 n.	
v	*x*	*K*	*x*	*K*	*x*	*K*	*x*	*K*	*x*	*K*
500	4,00	—	3,65	—	4,03	0,2485	5,42	0,3380	15,55	—
490	7,09	0,2077	6,36	0,1977	7,70	0,2465	9,94	0,3291	17,81	—
480	9,92	0,2032	8,89	0,2009	10,95	0,2471	13,81	0,3283	19,76	0,2434
470	12,59	0,2160	11,30	0,2097	13,84	0,2457	17,11	0,3281	21,61	0,2604
460	14,92	0,2069	13,57	0,2180	16,49	0,2544	19,92	0,3282	23,27	0,2646
450	16,92	0,1952	15,58	0,2128	18,79	0,2477	22,48	(0,3555)	24,82	0,2823
440	18,96	0,2195	17,47	0,2222	22,75*)	0,2584	24,60	(0,3539)	26,52	0,3664
430	20,74	0,2133	19,12	0,2160	—	—	26,51	(0,3880)	—	—
420	22,25	0,1995	—	—	—	—	—	—	—	—
410	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
średn.		0,2084		0,2110		0,2498		0,3305		—

Temp. 25°

Nr.	17		18		19	
n	200		333		400	
s	p. Nr. 6		26,21		p. Nr. 18	
a	p. Nr. 6		43,21		p. Nr. 18	
$FeCl_3$	p. Nr. 6		0,2176 n.		p. Nr. 18	
v	*x*	*K*	*x*	*K*	*x*	*K*
500	7,28	—	6,23	—	6,56	0,3142
490	13,70	0,2231	11,35	0,2790	12,09	0,3057
480	24,28[1])	0,2130	15,79	0,2746	16,87	0,3053
470	—	—	19,85	0,2874	21,16	0,3193
460	28,90	0,2159	23,29	0,2797	24,80	0,3169
450	33,10	0,2186	26,52	(0,3037)	28,11	(0,3400)
440	37,11	(0,2326)	29,39	(0,3171)	30,87	(0,3391)
430	40,74	(0,2389)	31,85[2])	(0,3215)	33,30	(0,3596)
420	—	—	—	—	—	—
410	—	—	—	—	—	—
średn.		0,2176		0,2802		0,3133

Temp. 25°

Nr.	20		21		22	
n	400		600		600	
s	p. Nr. 18		26,50		p. Nr. 10	
a	p. Nr. 18		24,22		p. Nr. 10	
$FeCl_3$	p. Nr. 18		0,2176 n.		p. Nr. 10	
v	*x*	*K*	*x*	*K*	*x*	*K*
500	9,32[2])	0,3088	4,97	0,4337	—	—
490	14,42	0,3048	8,84	0,4153	—	—
480	18,73	0,2973	12,10	0,4313	—	—
470	22,68	0,3155	14,74	0,4359	—	—
460	26,00	0,3100	17,00	(0,4731)	17,08	(0,3590)
450	28,91	0,3179	18,96	(0,5378)	24,63	0,4048
440	31,59	(0,3479)	—	—	30,83	0,4171
430	33,90	(0,3681)	—	—	35,99	0,4374
420	35,83	(0,3720)	—	—	39,90	0,4200
410	—	—	—	—	43,43	(0,4911)
średn.		0,3090		0,4289		0,4208

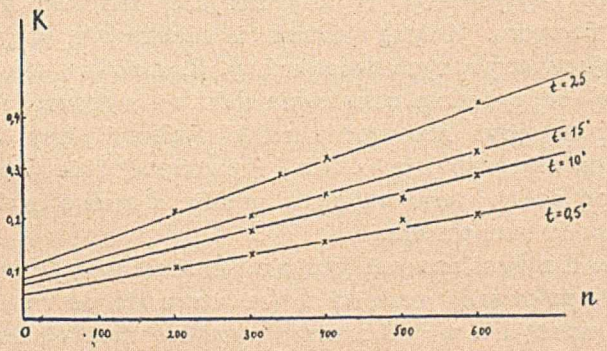
Zestawienie wyników i wnioski.

Zestawienie pomiarów potwierdza w całej rozciągłości zgodność z doświadczeniem wypowiedzianego wyżej przypuszczenia o przebiegu procesu kinetycznego.

[1]) $\Delta t = 10{,}5$ min.
[2]) $\Delta t = 15$ min.

1. *Zależność K od n, t = const.*

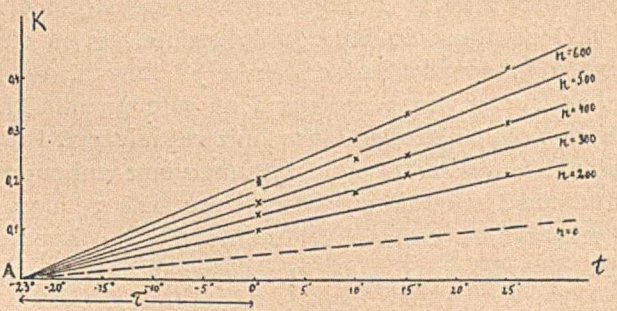
W danej temperaturze t stała K jest funkcją linjową częstości obrotów mieszadła n. Zależność ta wyraźnie występuje na Rys. I, i może być dla $t = \text{const.}$ wyrażona wzorem (1) [1]).



Rys I

2. *Zależność K od t, n = const.*

Przebieg zmienności stałej K z temperaturą dla każdej wartości $n = \text{const.}$ przedstawiony jest na Rys. II.



Rys II

Stała K jest dla danego $n = \text{const.}$ funkcją linjową t, przytem wszystkie proste $K = f(t)$, $n = \text{const.}$ przecinają oś temperatur w jednym punkcie A, odpowiadającym temp. $\tau = -23^0$, w którym przecięłaby tę oś i prosta $D = f(t)$ dla spółcz. dyfuzji chlorku żelazawego względnie żelazowego.

---

[1]) Potwierdzenie rachunkowe takiego przebiegu nastąpi niżej.

Oznacza to, innemi słowy, że spółcz. temp. α (dla 18° równy 0,0243) jest zupełnie niezależny od szybkości mieszania w zbadanym przedziale temperatur i częstości obrotów n.

Punkt A o spółrzędnych $t = \tau$, $K = 0$ nie posiada wogóle znaczenia fizycznego, lecz tylko pomocnicze. W temp. τ bowiem stała K nie da się oznaczyć, gdyż temp. ta leży zawyczaj znacznie poniżej punktu krzepnięcia roztworu. Gdyby jednak w niektórych przypadkach (jak naprz. w niżej rozpatrywanych badaniach p. B. Zabłockiego i M. Wildermanna) odpowiednie oznaczenie dało się wykonać, stała K byłaby większa od zera, gdyż nie można sobie wyobrazić, aby dyfuzja, wobec ciągłego mieszania zupełnie ustała. Prawdopodobnie wogóle stała K, poczynając od pewnej temperatury w pobliżu τ będzie maleć powolniej niż odpowiednia temperatura.

Na Rys. II wykreślona jest prosta również dla $n = 0$, przedstawiająca zmianę ekstrapolowanej wartości b (ze wzoru (1)) ze zmianą temperat. Obszar nad prostą dla $n = 0$ zawiera wszystkie możliwe wartości stałej K dla różnych t i n. Nachylenie tej prostej do osi temp. charakterystyczne jest dla danego procesu kinetycznego we wszystkich temp., podobnie jak wartość b w danej temperaturze.

Charakterystyczna dla danego procesu, może jednak raczej dla pewnego typu procesów kinetycznych jest również wartość τ.

Jak powiedziałem wartość τ dla większości rozcieńczonych elektrolitów waha się ok. — 23°. Może jednakowoż od temp. tej odbiegać, zależy bowiem w znacznym stopniu zarówno od stężenia substancji dyfundującej, jak i od płynu do którego dyfunduje, jak to okazują badania H. F. Weber'a[1]), wywody Scheffer'a[2]) i innych.

Wpływ na spółcz. temp., a więc i na τ mogą mieć i inne, niezbadane narazie czynniki, niezmieniające linjowej zależności stałej, gdyż sam wpływ stężenia nie wystarcza do wytłumaczenia zmienności τ. Bliższe zbadanie zmienności charakterystycznej wartości τ i nachylenia prostej $n = 0$, oraz przyczyn tej zmienności stanie się możliwe oczywiście dopiero po zebraniu większego materjału doświadczalnego.

3. *Wyznaczenie K jako jednoczesnej funkcji t i n.*

Niezależnie zupełnie od wyłożonych wyżej uwag teoretycznych przebieg zmienności stałej K ze zmianą temp. i mieszania może być ujęty matematycznie, gdy znane są prawa według których się zmienia K jako $f(t)$ przy $n =$ const. i K jako $f(n)$ przy $t =$ const.

---

[1]) patrz Nernst, l. c.

[2]) I. D. R. Scheffer, Z. phys. Chem. 2, 390 (1888).

W wypadku, gdy proces ma charakter dyfuzyjny, prawa te są przeważnie bardzo proste i mogą być wyrażone przez poprzednio podane równanie (1).

$$K_n = a_t n + b_t, \quad t = \text{const.}$$

oraz przez graficznie przedstawioną na Rys. II zależność

$$K_t = C_n(t - \tau), \quad n = \text{const.} \tag{4}$$

C — spółcz. proporcjonalności między stałą K, a temperaturą, liczoną od wartości $t = \tau$.

Wskaźniki oznaczają odpowiednie temperatury i obroty w jakich mierzono stałą.

W danej temp. t_1 będzie więc według (1) i (4)

$$K_n^{t_1} = a_{t_1} n + b_{t_1} = C_n(t_1 - \tau), \text{ skąd } C_n = \frac{a_{t_1}}{t_1 - \tau} n + \frac{b_{t_1}}{t_1 - \tau},$$

a więc według (4)

$$K_n^{t} = \left(\frac{a_{t_1}}{t_1 - \tau} n + \frac{b_{t_1}}{t_1 - \tau}\right)(t_1 - \tau) \tag{5}$$

Oznaczając: $\frac{a_{t_1}}{t_1 - \tau} = A$, $\frac{b_{t_1}}{t_1 - \tau} = C_0$, gdzie A i C_0 są wielkościami stałemi, gdyż temperatura t_1 była obrana dowolnie, można $K = f(n, t)$ objąć wzorem

$$K_n^{t} = (An + C_0)(t - \tau) \tag{6}$$

Znaczenie stałych parametrów A, C_0 i τ staje się odrazu jasne przy badaniu tego wzoru.

Gdy $n = 0$, $K_0^{t} = C_0(t - \tau)$; C_0 jest więc spółcz. kątowym prostej, odtwarzającej zmianę ekstrapolowanej dla $n = 0$ wartości stałej b ze zmianą temperatury.

C_0 — charakterystyczny dla danego procesu parametr, zależny tylko od jego rodzaju, niezależny od aparatury.

Parametr $A = \frac{a_{t_1}}{t_1 - \tau}$ zależy od rodzaju procesu i od aparatury, gdyż od niej zależy a_{t_1}. Może być przedstawiony w formie: $A = \frac{C_{n_1} - C_0}{n_1}$.

Wzór (6) może być przeto napisany w postaci

$$K_n^{t} = \left(\frac{C_{n_1} - C_0}{n_1} n + C_0\right)\left(t - \tau\right), \tag{7}$$

gdzie stałe parametry wyrażone są przez wielkości, charakteryzujące przebieg procesu we wszystkich temperaturach.

Znaczenie parametru τ było przedtem omówione. Nie zależy on od

aparatury i charakterystyczny jest prawdopodobnie dla określonego typu procesów kinetycznych.

Wzory (5) i (7) w szczególnym wypadku, gdy t=const, albo n=const, przechodzą we wzory (1) i (4).

Stała K może więc być zgóry przewidziana dla dowolnych temp. częstości obrotów, gdy znane są wartości parametrów A, C_0 i τ. Obliczenie ich wymaga zasadniczo doświadczalnego oznaczenia tylko 3-ch wartości K w znanej temp. i przy znanej częstości obrotów mieszadła. Wystarczy wtedy rozwiązać 3 równania postaci (6), zawierające 3 parametry, jako niewiadome i wziąć rozwiązania, mające znaczenie fizyczne.

Przytem musi być zachowany warunek, że jedna z temp., albo jedna z częstości obrotów jest różna od 2-ch pozostałych, gdyż inaczej rozwiązania są nieoznaczone.

Łatwiej dojść do celu, gdy się oznaczy K w takich warunkach, że $t_1 = t_2 \gtrless t_3$, albo $n_1 = n_2 \gtrless n_3$. Rozwiązania są wtedy jednoznaczne.

Dla ściślejszego obliczenia parametrów potrzebne jest, oczywiście, oznaczenie większej liczby stałych K.

Dla procesu rozpuszczania się cyny w roztworze wodnym chlorku żelazowego (zakwaszonym kwasem solnym) wzór (6) ma postać

$$K_n^t = \left(1{,}09.10^{-5}\, n + 2{,}18.10^{-3}\right)\left(t + 23\right) \qquad (6a)$$

wartości stałej K, oznaczone doświadczalnie ze wzoru (3), oraz K_n^t, obliczone ze wzoru (6a), zestawione są w Tabl. II.

T a b l i c a II.

t \ n		200	300	333	400	500	600
0,5°	K	0,1013	0,1326	—	0,1587	0,1966	0,2049
	K_n^t	0,1024	0,1280	—	0,1537	0,1793	0,2049
10°	K	—	0,1737	—	—	0,2378	0,2789
	K_n^t	—	0,1799	—	—	0,2518	0,2877
15°	K	—	0,2097	—	0,2498	—	0,3305
	K_n^t	—	0,2071	—	0,2485	—	0,3313
25°	K	0,2176	—	0,2802	0,3112	—	0,4248
	K_n^t	0,2092	—	0,2784	0,3139	—	0,4185

Zgodność wartości K i K^t_n jest bardzo dobra; różnice nie przekraczają błędu doświadczenia. Jedyne większe odchylenia dla $n = 500$ są widocznie spowodowane niespostrzeżonym znacznym błędem doświadczalnym.

Zgodność ta potwierdza również linjową zależność K od t, przy $n = \text{const}$, i K od n, przy $t = \text{const}$, gdyż na podstawie tych założeń wzór (6) został wyprowadzony.

Na Rys. I i II, oraz odpowiednich dalszych, proste wykreślone odpowiadają wartościom stałej, obliczonym podług wzoru (6).

Szybko można przewidzieć cały obraz zmienności stałej, stosując wykreślenia graficzne. Potrzebne są i w tym wypadku doświadczalnie oznaczone conajmniej 3 stałe K, z których 2 — w jednakowej temp.: $K^{t_1}_{n_1}, K^{t_1}_{n_2}, K^{t_2}_{n_3}$, albo przy jednakowej częstości obrotów; $K^{t_1}_{n_1}, K^{t_2}_{n_1}, K^{t_1}_{n_2}$.

Z proporcjonalności stałej do n i t z łatwością określić można położenie punktu A i nachylenie prostej $n = 0$, a stąd i z jednej z danych 3-ch wartości K wszystkie pozostałe.

4. *Zależność grubości δ warstewki dyfuzyjnej od temperatury.*

Zgodność wyników doświadczenia z wypowiedzianym na wstępie poglądem o przebiegu zmienności stałej, jako funkcji n i t, wysnutym z zasad teorji dyfuzyjnej Nernst'a, w założeniu uzupełniającem, że δ nie zmienia się ze zmianą temperatury, gdy $n = \text{const}$, potwierdza, przynajmniej w badanych granicach temperatur $0^0 - 25^0$ słuszność tego założenia, albowiem tylko pod tym warunkiem mogły być wysnute wnioski o przebiegu zmienności stałej K.

Zaznaczam, że twierdzenie, z niezmienności δ wynikające, o linjowej zależności K od temp., słuszne jest prawdopodobnie tylko w pewnych przedziałach (których granice wymagałyby jeszcze zbadania). Zmiana bowiem D ze zmianą temp., wyrażona przez wzór (2), badana była najczęściej w temperaturach nieprzekraczających 25^0, w wysokich zaś, jak przedtem zaznaczyłem, wzrasta częstokroć nieco prędzej, niż odpowiednia temp., co przy $\delta = \text{const}$. wywołałoby nieproporcjonalny wzrost stałej K.

Rzeczywiście, podobna jest zależność K od t w procesie rozpuszczania się kadmu w roztworze jodu w jodku potasu, zbadanym w granicach 0^0—65^0 przez Van Name'a [1]). Między 0^0—35^0 K daje się bardzo dobrze przedstawić przez funkcję linjową

$$K^t = 0{,}16\,(t + 23) \qquad (4a)$$

[1]) Van Name, l. c.

jak widać z następującego zestawienia wartości K, oznaczonych przez Van Name'a i obliczonych według wzoru (4a)

temp.	0°	15°	25°	35°
K z dośw.	3,72	5,87	7,62	9,55
K_l oblicz.	3,68	6,08	7,68	9,28

Różnice nie przekraczają błędów doświadczenia.

W procesie tym dla przedziału temp. 0°—35°, jak również w procesach rozpuszczania się w $FeCl_3$: cyny, między 0°—25° i kadmu, (niżej przytocz.) między 15°—35°, stała K jest z pewnością proporcjonalna do D, czyli $\delta = \text{const}$. Powyżej zaś 35° w badaniach Van Name'a wzrost stałej jest nieco szybszy, niż wzrost temperatury.

Jednak zgodnie z wyżej powiedzianem o spółcz. dyfuzji, skłania to do przypuszczenia, że i powyżej 35° $\delta = \text{const}$. Gdyby tak było (na co może dać rozstrzygającą odpowiedź tylko bezpośredni pomiar spółczynnika dyfuzji), mielibyśmy łatwy sposób oznaczenia tego ostatniego w różnych temp. przez mierzenie stałej K.

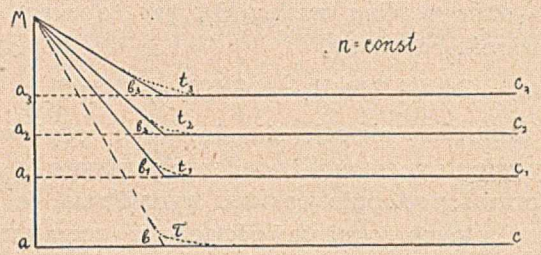
Zresztą Van Name[1]) na zupełnie innej drodze dochodzi również do wniosku o stałości δ w badanym przez niego procesie. Wnioskuje o tem z proporcjonalności K do iloczynu z płynności i temp. bezwzględnej, oraz z proporcjonalności do tegoż iloczynu według Einstein'a[2]) i spółcz. dyfuzji D. Robi tylko pewne zastrzeżenia w związku z właściwościami dyfuzji jodu w jodku potasu.

Zagadnienie zależności δ od temp. poruszone było już przez E. Brunner'a[3]), który stosunkowo wysoką wartość spółcz. temp., w niektórych pomiarach, między 20°—30°, tłumaczy zmniejszeniem się grubości δ, proporcjonalnie do zmniejszenia się tarcia wewnętrznego cieczy, wynoszącego dla tego przedziału ok. 20%. Jednak pomiary te są odosobnione i widocznie odbiegają od normy; w pozostałych bowiem, mimo takiegoż samego zmniejszenia się tarcia wewnętrznego cieczy, wartość spółcz. temp. jest tegoż rzędu prawie, co i dla dyfuzji, tak że dla zmniejszenia się δ pozostaje najwyżej 8%, co wobec błędów doświadczalnych jest prawie bez znaczenia.

Przyjęcie niezmienności δ przy $n = \text{const}$. pozwala w jasny sposób przedstawić graficznie zmianę rozmieszczenia stężeń w warstewce adhezyjnej i w płynie jednorodnym ze zmianą temperatury, posługując się metodą, podaną przez Brunner'a[4]), jak to pokazane jest schematycznie na Rys. III.

---

[1]) Van Name, l. c.
[2]) A. Einstein, Ann. der Phys. [4], **19**, 289 (1906).
[3]) E. Brunner, Z. phys. Chemie **47**, 56 (1904).
[4]) E. Brunner. l. c.



Rys III

Jeśli wezmę, jako przykład, proces rozpuszczania się cyny w $FeCl_3$, wówczas rzędna Ma odpowiadałaby całkowitej redukcji na powierzchni metalu, czyli stężeniu a — $FeCl_2$, rzędne b_1b, b_2b stężeniu x—$FeCl_2$ w temp. t_1, t_2, w płynie jednorodnym po upływie tego samego czasu od początku reakcji. Odcinki równe $a_1\,b_1$, $a_2\,b_2$, odpowiadają w skali powiększonej grubości warstewki δ w temp. t_1, t_2. Z obniżeniem temperatury zwiększa się tylko spad stężeń w warstewce, odpowiednio do obniżenia spółcz. dyfuzji D, nie zaś jej grubość.

Granicznem położeniem linji Mb byłoby to, które odpowiada temp. $t = \tau$, stężeniu w płynie produktów reakcji $X = 0$, a więc i $K = 0$. Położenie to może być oczywiście tylko pomyślane ze względów, wyłożonych wyżej (str. 451).

Przejście od warstewki adhezyjnej do płynu jednorodnego nie jest prawdopodobnie ostre, lecz stopniowe, jak to przedstawia linja kreskowana.

II. Rozpuszczanie się kadmu w roztworze wodnym chlorku żelazowego.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.

Dla sprawdzenia wyżej wyłożonego poglądu na zależność stałej K od n i t zbadany został proces rozpuszczania się kadmu w roztworze wodnym chlorku żelazowego. Wybrano ten proces dlatego, że przebiega bez reakcyj wtórnych, oraz dlatego, że był już poprzednio w tej pracowni badany (przez p. L. Hellerównę) i warunki doświadczalne były częściowo ustalone.

Aparatura we wszystkich doświadczeniach była taka sama, jak poprzednio używana przy badaniu rozpuszczalności cyny.

Płytki czworokątne wycinano z kadmu marki „Kahlbaum".

Do roztworu $FeCl_3$ dodawano 100 g NH_4Cl na 500 cm^3 cieczy, taka bowiem ilość tej soli używana była w poprzedniej pracy, jak tego wymagało zagadnienie badane.

Obliczano stałą według wzoru (3), jak to wynika z mechanizmu reakcji, którą wyraża równanie.

$$Cd + 2FeCl_3 = CdCl_2 + 2FeCl_2.$$

Przepuszczanie CO_2 okazało się niezbędne, gdyż w przeciwnym razie płytka pokrywała się w ciągu doświadczenia brunatnym nalotem $Fe(OH)_3$, który osiadał prawdopodobnie wskutek wydzielania się NH_3 w nieznacznych, ale dostrzegalnych wyraźnie ilościach przy rozpuszczaniu się częściowem Cd w wodzie wobec NH_4Cl (odczuwał się zapach po wyjęciu płytki z cieczy). Stała wtedy ciągle wzrastała.

Gdy nasycano jednak ciecz przed doświadczeniem CO_2 i ciągle przepuszczano CO_2 w ciągu dośw., stała dość dobrze utrzymywała swą wartość, gdyż kwas węglowy zobojętniał widocznie powstający amonjak. Płytka po doświadczeniu pokryta była zawsze czarnym nalotem, zupełnie podobnym do nalotu na cynie. Po doświadczeniu płytkę zmywano wodą.

Jak widać z podanej niżej tablicy stała w końcu doświadczenia w temp. wyższych i przy większych wartościach *n* nieco wzrasta, co może być spowodowane zużyciem CO_2 w płynie.

Jednak brano średnią ze wszystkich prawie wartości, gdyż mogło to być również spowodowane błędami doświadczenia. Stała ulega bowiem i w środku doświadczenia często silnym wahaniom.

T a b l i c a III.

Temp. 15°

Nr.	1		2		3		4	
n	200		300		400		500	
s	30,88		p. Nr. 1		p. Nr. 1		30,62	
a	33,54		p. Nr. 1		p. Nr. 1		31,96	
$FeCl_3$	0,07362 n.		p. Nr. 1		p. Nr. 1		0,07444 n.	
v	*x*	*K*	*x*	*K*	*x*	*K*	*x*	*K*
500	1,95	—	2,60	0,1301	3,00	0,1514	3,70	0,2012
490	3,64	0,0870	4,95	0,1257	5,55	(0,1385)	—	—[1]
480	5,27	—[1]	7,15	0,1242	8,17	0,1529	8,50	—
470	6,83	0,0862	9,10	0,1170	10,48	0,1454	11,15	0,1839
460	8,30	0,0844	11,01	0,1212	12,67	0,1482	13,62	0,1900
450	9,89	(0,0950)	12,86	0,1248	14,90	0,1651	15,88	0,1940
440	11,23	0,0830	14,57	0,1230	16,82	0,1549	17,98	0,2009
430	12,74	(0,0975)	16,12	0,1190	18,76	(0,1716)	19,73	0,1879
420	15,20	0,0845	17,75	0,1335	20,44	0,1641	—	—
410	—	—	—	—	—	—	—	—
średn.		0,0850		0,1243		0,1546		0,1930

[1] Doświadcz. przerwane.

Temp. 25°

Nr.	5		6		7	
n	200		300		400	
s	p. Nr. 1		p. Nr. 1		30,82	
a	p. Nr. 1		p. Nr. 1		31,96	
$FeCl_3$	p. Nr. 1		p. Nr. 1		0,07444 n.	
v	*x*	*K*	*x*	*K*	*x*	*K*
500	2,42	—	3,21	—	3,71	—
490	4,54	0,1121	5,91	0,1477	6,72	0 1790
480	6,59	0,1139	10,78*)	0,1491	9,49	0,1811
470	8,50	0,1121	—	—	12,02	0,1819
460	10,26	0,1084	14,90*)	0,1472	14,36	0,1866
450	12,08	0,1188	—	—	16,49	0,1882
440	13 60	0,1043	16,70	0,1444	18,59	0,2081
430	15,02	0,1029	18,43	0,1510	20,44	0,2079
420	16,52	0,1153	20,12	0,1615	—	—
410	—	—	21,60	0,1550	—	—
średn.		0,1110		0,1508		0,1904

Temp. 35°

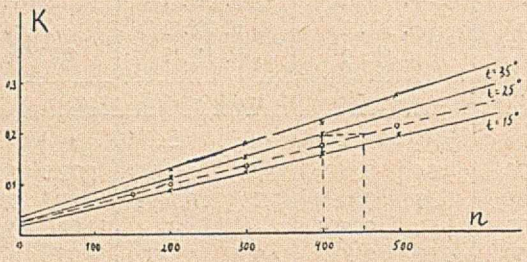
Nr.	8		9		10		11	
n	200		300		400		500	
s	p. Nr. 7		p. Nr. 7		30,82		30,74	
a	p. Nr. 7		p. Nr. 7		22,83		31,96	
$FeCl_3$	p. Nr. 7		p. Nr. 7		0,0532 n.		0,07444 n.	
v	*x*	*K*	*x*	*K*	*x*	*K*	*x*	*K*
500	3,00	—	3,56	—	3,28	—	—	—
490	7,45*)	0,1311	6,60	0,1801	5,70	0,2101	9,00	—
480	—	—	9,41	0,1825	9,86*)	0,2140	12,41	0,2514
470	9,40	0,1261	11,88	0,1773	—	—	15,50	0,2630
460	11,20	0,1241	14,12	0,1763	11,58	0,2132	18,30	0,2792
450	14,56*)	0,1276	18,30*)	0,1929	14,53*)	0,2195	20,64	0,2748
440	—	—	—	—	—	—	22,75	0,2954
430	16,08	0,1273	—	—	15,91	(0,2538)	24,42	0,2800
420	17,45	0,1233	—	—	16,93	0,2171	—	—
średn.		0,1266		0,1818		0,2148		0,2740

Zestawienie wyników.

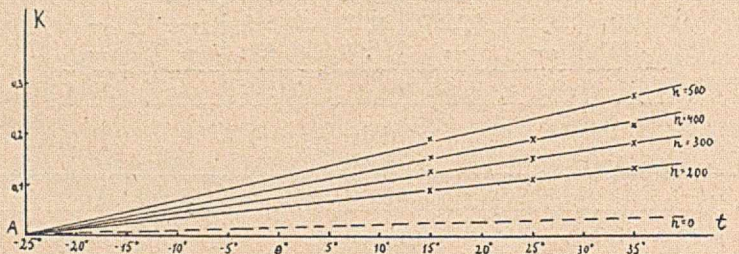
Stała *K* procesu rozpuszczania się Cd w $FeCl_3$, w wyżej podanych warunkach, wykazuje podobną zależność linjową od temp. i szybkości

*) Doświadcz. przerwane.

mieszania, co i K procesu rozpuszczania się Sn w $FeCl_3$. Zależność ta może być wyrażona przez wzory (1) i (4) i przedstawiona jest graficznie na Rys. IV i V.



Rys IV



Rys V.

Wartości stałej zaznaczone są krzyżykami. Kółka linji kreskowanej na Rys. IV odpowiadają wartościom stałej, otrzymanym poprzednio przez p. L. Hellerównę w temp. 25°, w innej aparaturze. Wartości te podane są w Tabl. IV i mogą być obliczone według wzoru:

$$K_n = 3{,}6 \cdot 10 n + 2{,}8 \cdot 10^{-2} \qquad (1b)$$

Tablica IV.

№	n	K	$K_{śred.}$	K_n
		Temp. 25°		
1	150	0,0806 0,0804 0,0818 0,0823	0,0813	0,082
2	200	(0,110) (0,1037) 0,1007 0,0967 0,1018 0,0996 0,1031	0,1006	0,100
3	300	(0,1196) (0,1234) (0,1235) 0,1244 0,1277 0,1342 0,1322 0,1386 0,1252 0,1353	0,131	0,136
4	300	(0,1342) (0,1199) (0,1161) 0,1279 0,1342 0,1264 0,1364 0,1323 0,1345	0,1317	
5	400	(0,1478) 0,1648 0,1656 0,1763 0,1805 0,1816	0,174	0,172
6	400	0,1690 0,1766 0,1817 0,1825 0,1775 0,1866	0,179	
7	500	0,2035 0,2032 0,2055 0,2037 0,2188 0,2224	0,209	0,208

Stała K jako funkcja n i t w zbadanym przezemnie procesie rozpuszczania się kadmu może być wyrażona wzorem:

$$K_n^t = (8{,}1 \cdot 10^{-6}\, n + 5{,}6 \cdot 10^{-4})\ (t + 25) \qquad (6b)$$

Porównanie ze wzorem (1b) potwierdza stałość wartości $b_{25} = C_0\,(t - \tau) = 2{,}8 \cdot 10^{-2}$.

Stałe, obliczone ze wzoru (6b) bardzo dobrze się zgadzają ze stałemi, oznaczonemi doświadczalnie, jak widać z Tabl. V.

Tablica V.

t / n		200	300	400	500
15°	K	0,0850	0,1243	0,1546	0,1930
	K_n^t	0,0872	0,1196	0,1520	0,1844
25°	K	0,1110	0,1508	0,1904	—
	K_n^t	0,1090	0,1495	0,1900	—
35°	K	0,1266	0,1818	0,2148	0,2740
	K_n^t	0,1308	0,1794	0,2280	0,2766

Parametr $\tau = -25$ w przedziale 15°—35° ma tę samą prawie wartość, jak dla rozpuszczalności Sn w $FeCl_3$ między 0°—25° i Cd w J w KJ (Van Name) między 0°—35°, dla których τ wynosi —23°. Procesy te należą więc, pod względem temperaturowej zależności stałej do tego samego typu, wybitnie dyfuzyjnego.

Parametry zaś C_0 w obu zbadanych procesach różnią się bardzo, co jest widocznie w związku ze znaczną, mimo użycia wspólnego rozpuszczalnika, zmianą warunków chemicznych.

III. Rozpuszczanie się magnezu w roztworze wodnym chlorku amonu.

Szereg pomiarów szybkości rozpuszczania się magnezu w roztworze wodnym chlorku amonu w różnych warunkach temp. i mieszania, wykonanych w tutejszej pracowni przez p. B. Zabłockiego, wykazał stosowalność i w tym wypadku wzoru (6).

Aparatura doświadczenia podobna była w zasadzie do używanej przez Centnerszwera i Sachsa[1]), różniąc się tylko w szczegółach.

Płytki okrągłe o średnicy 5 cm, wycinane z blachy magnezowej, aktywowano w jednakowy sposób przez trawienie w roztworze NH_4Cl i rozpuszczano zawsze w 0,1 n roztworze tej soli, gdyż stężenie NH_4Cl wywiera w tym procesie wpływ na wielkość stałej K. Nieznaczna jednak zmiana stężenia w czasie doświadczenia nie ma znaczenia.

Objętość cieczy była zawsze 500 cm^3, Δt — 5 min.

Obliczenia stałej K dokonywano według wzoru (3), przyczem a i x wyrażano w cm^3 wydzielonego wodoru, w jednakowych warunkach ciśnienia i temperatury.

W następującej Tabl. VI podane są dla każdego doświadczenia temperatura — t, częstość obrotów mieszadła — n, poszczególne wartości stałej, wartość średnia — K i w końcu K_n^t, obliczona ze wzoru

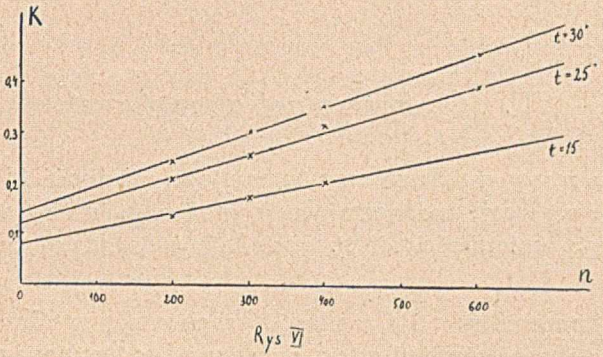
$$K_n^t = (1{,}5 \cdot 10^{-5}\, n + 3{,}9 \cdot 10^{-3})\,(t+6) \qquad (6c)$$

Tablica VI.

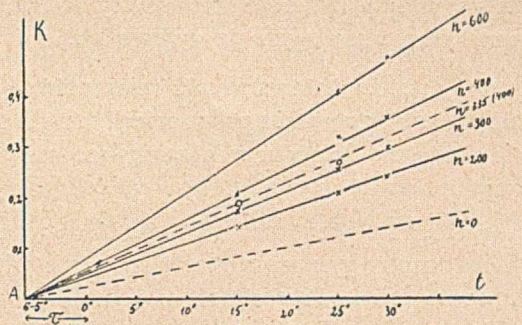
№	n	K						$K_{średn.}$	K_n^t
				Temp. 15°					
1	200	0,1445	0,1356	0,1393	0,1346	0,1346		0,1377	0,1449
2	300	(0,1507)	0,1825	0,1839	0,1787	0,1656	0,1712	0,1766	0,1764
3	400	0,1919	0,2088	0,2097	0,2036	0,2144	0,2027	0,2052	0,2079
				Temp. 25°					
4	200	0,2078	0,2097	0,2092	0,2116	0,2027		0,2082	0,2139
5	300	0,2679	0,2627	0,2557	0,2449			0,2578	0,2604
6	400	0,3181	0,3336	0,3322	0,3101	0,3148		0,3218	0,3059
7	600	(0,3463)	0,3927	0,4007	0,3941			0,3958	0,3999
				Temp. 30°					
8	200	0,2463	0,2529	0,2562	0,2491	0,2515		0,2512	0,2584
9	300	0,3012	0,3195	0,3003	0,3049	0,3026		0,3057	0,3024
10	400	0,3575	0,3711	0,3641	0,3641	0,3599		0,3633	0,3564
11	600	0,4729	0,4649	0,4645	0,4368	0,4462		0,4571	0,4644

[1]) M. Centnerszwer i I. Sachs, l. c.

Graficznie przebieg zmienności K przedstawiony jest na Rys. VI i VII. Wartości stałej zaznaczone są krzyżykami.



Rys VI



Rys VII

Ciekawą jest rzeczą, że zależność K od temp. jest między 17,5°—40° w badaniach Wildermann'a[1]) dokładnie taka sama, jak w zbadanym tu procesie w prawie tymże przedziale 15°—30° i może być dobrze obliczona według wzoru

$$K_t = 0{,}123\ (t + 6) \qquad (4b)$$

jak to widać z następującego zestawienia wartości, znalezionych doświadczalnie i obliczonych według wzoru (4b).

temp.	17,5°	31°	40°
K z dośw.	2,851	4,524	5,756
K_t oblicz.	2,891	4,551	5,658

Stała K jest jednak w temp. 1,5°, zarówno dla rozpuszczania się magnezu w NH_4Cl (p. Tabl. VII), jak i u Wildermanna większa, niż obliczona, jako funkcja linjowa, jak tego należało oczekiwać w pobliżu temperatury τ.

[1]) M. Wildermann, l. c.

Oba te procesy należą widocznie, pod względem zmienności temperaturowej stałej K do jednego typu, różnego od poprzednio rozpatrywanego.

IV. O „normalnej aparaturze".

Zarówno wzory matematyczne, wyrażające zależność K od n i t, jak i odpowiednie wykresy, odtwarzające ją graficznie, mimo, że dają jasny obraz przebiegu zmienności stałej, posiadają jednakowoż tylko względną wartość.

Chociaż parametry τ i C_0, albo b_t zachowują w danym procesie wielkość niezmienną, niezależną od aparatury, to jednak przy zastosowaniu innej aparatury ulegną zmianie parametry A i a, oraz nachylenie prostych względem osi spółrzędnych na wykresach.

Przyczyną tego jest, że intensywność mieszania, o ustalenie której w pomiarach chodzi, jest wprawdzie proporcjonalna do częstości n obrotów mieszadła, albo wogóle aparatu mieszającego, lecz dla różnych aparatur w różny sposób.

Jasne jest przeto, że przy zastosowaniu innego sposobu mieszania, przy wszystkich pozostałych warunkach równych słuszne są następujące tezy: a) ta sama częstość n obrotów wywoła zupełnie inny efekt mieszania, a więc i wartość K_n^t ulegnie zmianie, nie da się odtworzyć, b) stałe będą przy różnych częstościach n równe o ile intensywności mieszania są równe, c) z równości stałych z całą pewnością wnosić można o jednakowej intensywności mieszania.

Że istotnie stałą K określa nie liczba n, lecz intensywność mieszania potwierdzają doświadczenia nad rozpuszczalnością Mg w $^1/_{10}$ n NH_4Cl w warunkach wyżej opisanych, lecz w zmienionej aparaturze. Mieszadło umieszczone było o 1,6 cm. wyżej, płytka do niego przymocowana miała średnicę 7,6 cm. Pomiary robiono przy stałej częstości $n = 400$, w temp. 1,5°, 15°, 25°.

Stałe, oznaczone w tej aparaturze dla $n = 400$ (zaznaczone kółkami linji kreskowanej na Rys. VII), odpowiadają widocznie $n = 335$, dla mieszadła poprzednio używanego. Zmiana głębokości zanurzenia mieszadła i inna powierzchnia płytki, składają się razem tylko na zmniejszenie efektu mieszania, wartość τ zaś pozostała ta sama.

Wyniki pomiarów i wartości K_n^t dla $n = 335$, obliczone ze wzoru (6c), zestawione są w Tabl. VII.

Tablica VII.

№	t	K	$K_{średn.}$	K^t_{335}
1	1,5°	(0,09558) (0,08827) 0,07584 0,07764 0,07255 0,07785 0,06780 0,07292		
		0,06890 0,06963	0,07289	
2	1,5°	(0,08498) (0,07877) 0,07785 0,07584 0,07511 0,07730 0,07785 0,07730		0,06694
		0,07329 0,07073	0,07566	
3	15°	(0,16130) 0,1988 0,2149 0,1987 0,1913 0,1924 0,1756 0,1742	0,1923	0,1874
4	15°	(0,1680) 0,1955 0,1853 0,1895 0,1926 0,1842 0,1736 0,1758	0,1852	
5	25°	0,2549 0,2665 0,2665 0,2566 0,2469	0,2583	0,2766
6	25°	0,2615 0,2765 0,2789 0,2694 0,2612	0,2695	

Podobnie też łatwo z rys. IV odczytać, że intensywność mieszania w aparaturze, używanej przez p. L. Hellerównę jest mniejsza od tej, jaką daje użyta przezemnie, tak że naprz. $n = 400$ w tej ostatniej odpowiada $n = 450$ w stosowanej przez nią.

Opierając się na wypowiedzianych wyżej tezach o intensywności mieszania, popartych przykładami, (których w wypadku, gdy $t = \text{const.}$ można przytoczyć dowolną ilość) staje się możliwe dla danego procesu ustalenie jednostajnej skali mieszania, przez wprowadzenie pojęcia *normalnego mieszadła.*

Byłoby niem dla danego procesu takie, które w danej temp. t_1 daje daną stałą: $K^{t_1}_{N_1} = (AN_1 + C_0)\ (t_1 - \tau)$, gdzie N_1 — częstość obrotów normalnego mieszadła.

N_1 można nadać dowolną wartość obraną, wtedy wyznacza się A, a więc i wszystkie inne dowolne stałe K^t_N, albo też można dowolnie obrać A, a wtedy wyznaczone są częstości N dla stałych we wszystkich temperaturach.

Parametr A dla mieszadła normalnego oznaczę przez A_0. Można wówczas w następujący sposób częstość n danego mieszadła sprowadzić do częstości N — normalnych.

O ile stałe w danej i w normalnej aparaturze, wyrażone wzorami:

$$K^t_{n_1} = (An_1 + C_0)\ (t - \tau)$$

$$K^t_{N_1} = (A_0N_1 + C_0)\ (t - \tau)$$

będą równe, wówczas intensywność mieszania jest jednakowa.

Z równości: $K^t_{n_1} = K^t_{N_1}$ następuje

$$\frac{N_1}{n_1} = \frac{A}{A_0} = \text{const.} = k \qquad (7)$$

skąd oblicza się

$$N_1 = n_1 \frac{A}{A_0} = n_1 k, \tag{8}$$

gdzie k — spółczynnik przejścia od częstości mieszadła w danej aparaturze do normalnej.

Gdy znany jest przebieg zmienności K w jednej tylko temperaturze,

$$N_1 = \frac{a}{a_0} n_1 = k n_1 \tag{9}$$

W razie, gdy K nie jest w zależności proporcjonalnej od n, można zawsze dla każdej poszczególnej wartości K'_{n_1} znaleźć równą K'_{N_1}, a więc i N_1 odpowiadające n_1.

Jeżeli w zbadanym procesie rozpuszczania się Sn w $FeCl_3$ nadać A_0 wartość 0,00001, co zdaje się być racjonalne, gdyż odpowiada t_0 warunkom, wykonalnym doświadczalnie, oraz upraszcza działania matematyczne, wówczas według (7) $k = \frac{A}{A_0} = \frac{1{,}09 \cdot 10^{-5}}{10^{-5}} = 1{,}09$ i według (8) $N = 1{,}09\ n$.

Wprowadzenie pojęcia normalnej aparatury pozwala ustalić powszechną skalę intensywności mieszania, w której można wyrazić n dla wszelkich wogóle aparatur.

W tym celu wystarczy wykonać w aparaturze, w której badano kinetykę danego procesu, zasadniczo tylko jedno oznaczenie stałej K dla przyjętego ogólnie *normalnego procesu*, t. j. takiego, dla którego została ustalona powszechnie przyjęta normalna skala mieszania (ustalone A_0), albo też stałej K dla procesu, z normalnym porównanego.

Przez takie oznaczenie znajdziemy częstość N normalnego mieszadła, wywołującą ten sam efekt mieszania, co i n w badanej aparaturze, oraz ze wzoru (7) spółczynnik k.

Pozwala to następnie, gdy znane są k i parametr A', albo a' dla badanego procesu w danej aparaturze, oznaczyć według wzorów (8) albo (9) parametry A'_0, albo a'_0, zależne od aparatury normalnej.

W wypadku, gdy stała procesu normalnego nie da się w danej aparaturze oznaczyć, łatwo jest znaleźć k, opierając się na wyżej wyłożonem, gdy się obierze aparaturę, nadającą się do oznaczenia zarówno stałej procesu w danej aparaturze zbadanego, jak i normalnego.

Przy wszelkich wogóle oznaczeniach k należy zawsze sprawdzać identyczność warunków chemicznych przez sprawdzenie niezmienności parametrów charakterystycznych.

Narazie, jako porównawczy proces normalny obrany został proces rozpuszczania się Sn w $FeCl_3$, którego warunki doświadczalne były dobrze

zbadane. Jeśli się założy dla niego, jak wyżej $A_0 = 10^{-5}$, spółczynnik k obliczy się według wzoru (7): $k = \frac{1{,}1.10^{-5}}{10^{-5}} = 1{,}1$. Wtedy można obliczyć dla zbadanego w tejże aparaturze procesu rozpuszczania się Cd w $FeCl_3$ $A'_0 = \frac{A}{k} = \frac{8{,}1.10^{-6}}{1{,}1} = 7{,}36.10^{-6}$.

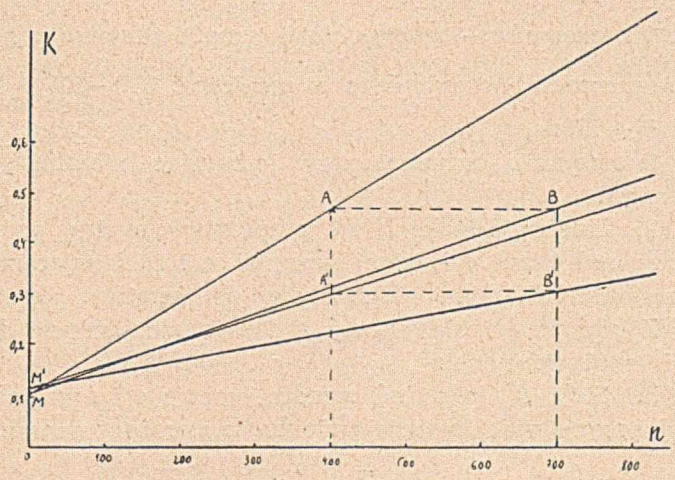
Celem oznaczenia A'_0 dla procesu rozpuszczania się Mg w NH_4Cl wykonałem kilka pomiarów stałej szybkości procesu obranego, jako normalny w aparaturze, używanej poprzednio przy badaniu rozpuszczalności magnezu. Zastosowano dokładnie ten sam sposób mieszania, a więc zachowano średnicę płytki cynowej, przymocowanej do mieszadła i głębokość zanurzenia. Niestety, rozpoczęte pomiary wkrótce musiały być przerwane, wskutek przypadkowego uszkodzenia aparatury. Wyniki pomiarów podane są w Tabl. VIII.

Tablica VIII.

№	n	K							$K_{średn.}$
		Temp. 25°							
1	300	0,4188	0,3843	0,3753	0,4040	0,3924			0,3950
2	300	—	0,3874	0,3815	0,3821				0,3837
3	400	0,4530	0,5157	0,4786	0,4447	0,4963	0,4511		0,4732
4	400	0,4552	0,4573	0,4527	0,4691	0,4604	0,4832	0,4520	0,4614

Już te szczupłe dane uwidoczniają, jaka ogromna różnica jest między sposobem mieszania tu użytym, a normalnym (Por. też Tabl. I, gdyż aparatura w której oznaczono przytoczone tam stałe nieznacznie różni się od normalnej).

Sprowadzenie n do N w tym wypadku pokazane jest graficznie na Rys. VIII.



Rys. VIII

Proste MA i MB przedstawiają stałą K, jako funkcję n i N w procesie rozpuszczania się Sn w $FeCl_3$, proste $M'A'$ i $M'B'$ — odpowiednią zależność dla rozpuszczania się Mg w NH_4Cl.

Parametr b_{25} pozostał niezmienny.

Przejście naprz. od $n = 400$ — punkt A' do odpowiedniego $N = 700$ — punkt B' następuje poprzez punkty A i B, odpowiadające stałym K_n i K_N dla procesu, obranego jako normalny. Punkty M' i B' wyznaczają prostą $K = f(N)$, $t = 25^0$ dla procesu rozpuszczania się Mg w $^1/_{10}$ n NH_4Cl.

Z wykresu w przybliżeniu można znaleźć k, jako stosunek naprz. $\frac{700}{400} = 1{,}73$, a stąd $A'_0 = \frac{1{,}5.10^{-5}}{1{,}73} = 0{,}867.10^{-5}$.

Jak z powyższych wywodów wynika, staje się możliwe badanie procesów kinetycznych w układach niejednorodnych w jednakowych warunkach mieszania.

Parametr A_0 staje się dla każdego procesu wielkością stałą, charakterystyczną, niezależną od aparatury. Wyznaczenie dla różnych procesów parametrów charakterystycznych A_0, C_0 i τ umożliwiłoby systematyczne porównanie tych procesów.

Praca niniejsza stanowi zaledwie drobny przyczynek do tego i jest raczej próbą ustalenia metody badań, w tym kierunku zmierzających.

Streszczenie wyników.

1. Badania nad szybkością rozpuszczania się cyny i kadmu w roztworze wodnym chlorku żelazowego, oraz magnezu w roztworze wodnym chlorku amonu wykazały, że stała szybkości tych procesów, obliczona według wzoru: $K = \frac{2{,}303 \cdot v}{s \cdot \Delta t} \log \frac{a - x_1}{a - x_2}$, jest funkcją linjową częstości obrotów mieszadła — n, przy stałej temp. i temperatury, przy stałej szybkości mieszania. (n zmieniano w granicach: 200—600 $\frac{\text{obr.}}{\text{min.}}$, temperaturę t od 0^0—35^0).

Spółczynnik temperaturowy jest więc niezależny od szybkości mieszania.

2. Zależność stałej K od temperatury można przewidzieć, wychodząc z zasad teorji dyfuzyjnej Nernst'a i zakładając nadto, że grubość δ warstewki adhezyjnej nie zależy od temperatury, gdy $n = \text{const}$.

Zgodność wniosków teorji z doświadczeniem jest dowodem na korzyść teorji dyfuzyjnej.

3. Stała K, jako jednoczesna funkcja n i t może być, wychodząc z wyłożonych wyżej praw jej zmienności, wyrażona wzorem:

$$K = (An + C_0)(t - \tau).$$

Parametry C_0 i τ pozwalają scharakteryzować proces, niezależnie od użytej aparatury, parametr zaś A zależny jest od aparatury i od rodzaju procesu.

4. Parametr A może być również uniezależniony od zmian aparatury, dzięki wprowadzeniu pojęcia *normalnego mieszadła*, przez porównanie z którem może być określony efekt mieszania dla danego procesu w dowolnej aparaturze.

5. Podana została metoda, pozwalająca ustalić normalną skalę intensywności mieszania, w której mogą być badane wszelkie wogóle procesy kinetyczne w układach niejednorodnych, przez co stanie się możliwe systematyczne ich porównanie.

Uważam za przyjemny obowiązek wyrazić wdzięczność Panu Profesorowi E. Bekierowi za pobudzenie do podjęcia tej pracy i wskazówki, których mi zawsze chętnie udzielał.

Wilno. Zakład Chemji Fizycznej
Uniwersytetu Stefana Batorego.

Résumé.

1°. Les recherches sur la vitesse de dissolution de l'étain et du cadmium dans une solution aqueuse de chlorure ferrique, ainsi que du magnésium dans une solution aqueuse de chlorure d'ammonium ont montré que la constante de vitesse de ces processus, calculée d'aprés l'expression $K = \frac{2{,}303 \cdot v}{s \cdot \Delta t} \log \frac{a-x_1}{a-x_2}$, est d'une part fonction linéaire de la vitesse de rotation de l'agitateur (n tours/min.), à température constante et, d'autre part, fonction linéaire de la température à n constant (n variait de 200 à 600, t de 0° à 35°).

Le coefficient thermique est donc indépendant de la vitesse d'agitation.

2°. On peut prévoir la relation fonctionelle entre K et la température en se basant sur les principes de la théorie diffusive de Nernst et en supposant en outre que l'épaisseur δ de la couche adhesive est indépendante de la température à n constant.

L'accord entre la théorie et l'expérience peut servir comme un argument de plus en faveur de la théorie diffusive.

3°. Les relations exposées sous 1° peuvent être réunies sous la forme $K = (An + C_0)(t - \tau)$ où les paramètres C_0 et τ sont caratéristiques pour le processus indépendamment de l'appareil utilisé; A dépend à la fois de l'appareil et du processus.

4°. Le paramètre A peut être rendu indépendant de l'appareillage, si l'on introduit l'idée de *l'agitateur normal,* la comparaison avec ce type permet de définir l'effet de l'agitation pour un processus donné dans un appareil quelconque.

5°. L'auteur donne une méthode qui permet d'établir une échelle normale d'intensités d'agitation, cette échelle permetra de comparer systématiquement entre eux tous les processus cinetiques en systèmes hétérogènes, indépendamment de l'appareillage employé.

Institut de Chimie Physique
de l'Université de Wilno.

ALICJA DORABIALSKA.

O cieple promieniowania-β i -γ radu.

Sur le débit de chaleur du rayonnement-β et -γ du radium.

(Otrzymano 3.IX.28).

Doświadczalny materjał liczbowy z zakresu ciepła promieniowania-β i -γ radu jest bardzo rozbieżny, przytem bezpośrednich pomiarów jest stosunkowo niewiele. W pierwszych latach prac nad zagadnieniem ciepła promieniowania radu (1903—1912) udział promieni-β i -γ w ogólnym efekcie cieplnym był niedoceniany, przypuszczano, że wynosić on może najwyżej kilka procentów. To też w początkowym rozwoju metodyki badań brak zarówno pomiarów, jak i liczb na ciepło promieniowania-β i -γ. W latach 1912—1913 E. Rutherford i H. Robinson[1]) podali pierwsze wartości liczbowe ciepła promieniowania-β RaB + RaC — 4,7 kal/godz. oraz ciepła γ-prom. tych samych pierwiastków — 6,4 kal/godz. Pomiary były wykonywane zapomocą mostka Wheatstona, w którym naczyńko platynowe, zawierające substancję promieniotwórczą, badane było jako opór. Zmiana oporu pod wpływem promieniowania, służyła bezpośrednio za miarę badanego efektu cieplnego. Zwiększając kolejno grubość ścianek naczynia absorbującego promienie, autorowie mogli mierzyć stopniowo ciepło promieniowania α, β i γ. W r. 1920-ym H. Herszfinkiel i L. Wertenstein[2]) oznaczają ciepło β-promieniowania RaB. W kalorymetrze różnicowym L. Wertensteina[3]) mierzą oni zmianę wychyleń galwanometru w czasie pod wpływem preparatu RaB. W wyniku doświadczeń autorowie wnioskują, że ciepło promieniowania RaB wynosi nie więcej niż 2% ciepła RaC. W ostatnich latach C. D. Ellis

[1]) E. Rutherford i H. Robinson, Wien. Ber. **121**, 1491 (1912); Phil. Mag. (6) **25**, 312 (1913).

[2]) H. Herszfinkiel i L. Wertenstein, Journ. de Phys. et le Rad. 1, 143 (1920).

[3]) L. Wertenstein, Journ. de Phys. et le Rad. 1, 126 (1920).

i W. A. Wooster w Cambridge wykonali serję badań z zakresu ciepła promieniowania-β i -γ pochodnych radu. W r. 1925-ym oznaczyli oni [1]) ciepło γ-promieniowania RaB + RaC, podając w wyniku liczbę 8,6 kal/godz., z czego 0,86 kal/godz. przypada na ciepło prom.-γ RaB, a 7,7 kal/godz. na RaC. Pomiary były wykonywane w kalorymetrze metalowym formy cylindra, złożonego z czterech sektorów. Dwa sektory: glinowy i ołowiany posiadały jednakowe wymiary zewnętrzne i pojemności cieplne, oraz były połączone układem 19 termopar. Umieszczony na osi cylindra preparat radonu (zamknięty w rurce miedzianej absorbującej promienie α i β) wysyłał promienie-γ, które nagrzewały równomiernie oba sektory. Skutkiem silniejszej absorbcji promieni w ołowiu ustalała się różnica temperatury sektorów, która, wobec znajomości współczynników absorbcji w ołowiu i glinie, służyć mogła za miarę badanego efektu cieplnego. W latach następnych Ellis i Wooster [2]) konstruują nowy kalorymetr w celu oznaczenia średniej energji rozpadu RaE. Przyrząd składa się z dwóch jednakowych rurek ołowianych 13 mm. długości i ok. 1,25 mm. grubości ścianek. Jedna z rurek zawiera preparat badany, obie zaś są umieszczone w bloku miedzianym, służącym jako płaszcz ochronny. Termopara wskazuje różnicę temperatury obu rurek. Zapomocą tego kalorymetru Ellis i Wooster oznaczyli średnią energję rozpadu RaE, wynoszącą 340 $\pm$ 30 kV (t. j. ok. 1,6 kal/godz.).

Nadmienić wreszcie należy, że w r. 1926-ym wspólnie z p. D. Jowanowiczem [3]) wykonaliśmy szereg pomiarów ciepła promieniowania radu, wykreślając krzywe wzrostu tego efektu w zależności od rosnącej absorbcji układu kalorymetrycznego. Na ciepło promieniowania-β dwuletniego preparatu radowego (Ra z produktami rozpadu) otrzymaliśmy liczbę 13,4 kal. na 1 g Ra w godzinę. W sprawie ciepła promieniowania-γ radu, na podstawie krzywych absorbcji, wnioskowaliśmy, że winno ono wynosić więcej niż 9,1 kal. na godzinę. Otrzymane przez nas liczby daleko odbiegają od danych Rutherforda i Robinsona, a w części i Ellisa i Woostera, pożyteczne zatem byłoby powtórzenie eksperymentu w innych warunkach doświadczalnych. Zagadnienie wartości liczbowej ciepła promieniowania-β i -γ posiada nadto duże znaczenie teoretyczne w związku z aktualną dziś dyskusją na temat sposobu obliczania teoretycznego tych efektów cieplnych. Powyższe motywy skłoniły mnie do tego, by w skonstruowanym niedawno mikrokalorymetrze adjabatycz-

[1]) C. D. Ellis i W. A. Wooster, Proc. Cambridge Phil. Soc. **22**, 585 (1925); Phil. Mag. **50**, 521 (1925).

[2]) C. D. Ellis i W. A. Wooster, Nature **119**, 563; Proceed. Roy. Soc. A. **117**, 109 (1927).

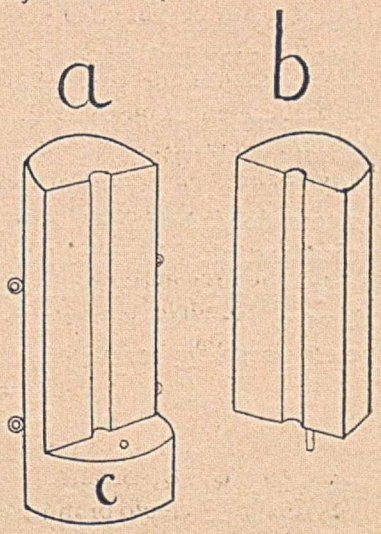
[3]) A. Dorabialska i D. K. Jowanowicz, Roczniki Chemji **6**, 569 (1926).

nym[1]) wykonać szereg oznaczeń ciepła promieniowania-β i -γ radu, wiążąc to z równoczesnem zbadaniem dokładności działania przyrządu.

Metodyka badań.

Objektem badań był preparat $RaBr_2$, własność Zakładu Chemji Fizycznej Politechniki Warszawskiej. Porównanie siły promieniowania-γ ze wzorcem Pracowni Radjologicznej T. N. W., wykonane łaskawie przez P. Prof. L. Wertensteina, wskazuje, że preparat ten zawiera około 4,47 mgr. Ra-pierwiastka. Wiek preparatu nie jest niestety dokładnie znany, liczyć się z tem jednak należy, że jest on dość stary (min. 5 lat), na efekt cieplny promieniowania składa się zatem nietylko Ra, Rn, RaA, RaB i RaC, ale częściowo również RaD, RaE i RaF. Preparat mieści się w rurce szklanej długości 27 mm. i 2 mm. średnicy.

Pomiary były wykonywane w mikrokalorymetrze adjabatycznym konstrukcji prof. W. Świętosławskiego i mojej[2]). Badania przedwstępne dokładności funkcjonowania przyrządu wykazały, że pozwala on na oznaczanie ciepła promieniowania z błędem mniejszym od 1% nawet w przypadku zmiany wartości cieplnej układu w szerokich granicach od 1-ej do 6 kal. W tym celu wykonany został szereg pomiarów próbnych w sześciu naczyniach kalorymetrycznych, ulanych ze stopu Wooda, których masa wynosiła od 14-u do 82 g. Przy pomiarach właściwych ciepła promieniowania-β i -γ radu należało oczywiście możliwie zmniejszyć błąd doświadczenia, zważywszy, że mamy na celu oznaczenie wielkości, która stanowić może 10—15% mierzonego efektu cieplnego. Wybrano zatem optimum wielkości kalorymetru, tak by wartość cieplna leżała w granicach od1-ej do 4 kal., w związku z czem przyrost temperatury wynosił od 0,600° do 0,150° na godzinę. Do doświadczeń służyły cztery naczynia kalorymetryczne: z miedzi, ołowiu, srebra, oraz stopu Wooda. Budowa ich była specjalnie przystosowana do tego celu, by można było dowolnie mierzyć całkowity efekt cieplny, lub tylko jego część, zmieniając zdolność absorbcyjną układu. Jak wskazuje załączony rysunek kalorymetr taki jest to blok metalowy ok. 35 mm. długości i 15 mm. średnicy z cy-



Rys. 1.

[1]) W. Świętosławski i A. Dorabialska, Roczniki Chemji 7, 559 (1927); Comptes rendus 185, 763 (1927).

[2]) l. c.

lindrycznem wydrążeniem wewnątrz, służącem do umieszczania ampułki z substancją promieniotwórczą. Blok ten przecięty jest wzdłuż na 2 części (*a* i *b*), które, jeśli pominąć denko (*c*), stanowią symetryczne połówki metalowego cylindra. Dwie te części dokładnie przyszlifowane i dopasowane stanowią razem całość. Pomiar kalorymetryczny można wykonać, używając jako naczynia, całego cylindra, lub też jego części (*a*). W pierwszym przypadku ampułkę z preparatem radowym, owiniętą blaszką glinową ok. 0,02 mm. grubości (celem szybszej wymiany ciepła pomiędzy szkłem i metalem), umieszczamy wewnątrz całego bloku, przymocowujemy blok zapomocą jedwabnych nitek do pokrywy mikrokalorymetru i po dołączeniu termopary, rozpoczynamy pomiar kalorymetryczny[1]). Mierzymy wtedy sumę ciepła $\alpha + \beta + \gamma$-promieniowania, gdyż cylinder metalowy, jeśli jest dostatecznie grubościenny, absorbuje wszystkie trzy rodzaje promieni, ewentualnie $\alpha + \beta +$ znaczną część γ-promieni. Używając do pomiaru połówkę (*a*) naczynia kalorymetrycznego, zmniejszamy absorbcję układu; promienie β i γ absorbowane są tylko w połowie, natomiast α-promienie pochłaniane są w całości, gdyż rurka szklana i ampułka glinowa 0,02 mm. grubości wystarczają zupełnie do ich zatrzymania. Można wreszcie wykonywać pomiary w warunkach absorbcji pośredniej, otaczając preparat blaszkami metalowemi różnej grubości, przed umieszczeniem go w połówce naczynia kalorymetrycznego. W celu zbadania, jakie efekty cieplne promieni przenikliwych przypadają na β i γ-promieniowania zosobna, wykonana była serja doświadczeń w kalorymetrze połówkowym z preparatem umieszczonym w ampułce metalowej takiej grubości, by absorbowała wszystkie promienie-β. Obliczenia grubości tych ampułek były oparte na krzywych z pracy naszej z p. Jowanowiczem[2]), użyta zatem do doświadczeń ampułka miedziana miała grubość ok. 0,1 mm., ołowiana ok. 0,04 mm. i t. d. Wykonane w tych warunkach pomiary, dały wartości liczbowe na sumę ciepła promieniowania $\alpha + \beta$ oraz połowy γ. Średnie wartości liczbowe z trzech wymienionych seryj doświadczeń pozwalają rozwiązać układ równań:

$$Q_1 = q_\alpha + q_\beta + q_\gamma$$
$$Q_2 = q_\alpha + \tfrac{1}{2}q_\beta + \tfrac{1}{2}q_\gamma$$
$$Q_3 = q_\alpha + q_\beta + \tfrac{1}{2}q_\gamma$$

gdzie Q_1, Q_2, Q_3 oznaczają mierzone w odpowiednich warunkach efekty cieplne, q_α — ciepło promieniowania-α; q_β — c. prom.-β oraz q_γ — c. prom.-γ.

Mówiąc o metodyce doświadczeń nie można pominąć milczeniem dużej trudności napotykanej zawsze, gdy temperaturę naczynia, zawierającego substancję promieniotwórczą, mierzymy zapomocą układu termopar.

---

[1]) Opis mikrokalorymetru i szczegóły wykonywania pomiaru podane są w Rocznikach Chemji 7, 559 (1927).

[2]) A. Dorabialska i D. K. Jowanowicz, Roczniki Chemji 6, 573 (1926).

O ile mi wiadomo eksperymentatorzy nie zwrócili dotąd uwagi na fakt, że substancja promieniotwórcza włączona w obwód z galwanometrem powoduje wychylenie jego strzałki nawet wówczas, gdy obwód nie zawiera termopary, a składa się z możliwie jednorodnych przewodników miedzianych i gdy działanie cieplne substancji jest wyłączone drogą umieszczenia jej np. w dostatecznie masywnym bloku metalowym. Wychylenie to galwanometru, zależnie od włączanych w obwód oporów, może być kilkakrotnie większe od wychyleń spowodowanych nagrzewaniem kalorymetru, uniemożliwia zatem zupełnie pomiar. Nie wdając się obecnie w teoretyczną stronę zagadnienia [1]), podkreślić należy oczywistą konieczność wykonywania pomiaru w takich warunkach, by szkodliwe to wychylenie galwanometru było równe zeru, ewentualnie stanowiło wielkość nieznaczną i stałą, którą można uwzględniać, jako poprawkę na punkt zerowy. W doświadczeniach moich poprawka ta była sprowadzona do zera, drogą ustalania punktu zerowego galwanometru przed pomiarem z zamkniętym obwodem na przeciąg 20 minut do ½ godz., poczem w czasie trwania pomiaru opór obwodu nie ulegał nawet drobnym zmianom. Dodać należy, że doświadczenia były wykonywane w pokoju termostatowym w temperaturze 17°; używany był galwanometr firmy Hartmann i Braun o oporze 6,5 ohmów, czułości $1{,}85 \cdot 10^{-8}$ Amp., i $1{,}73 \cdot 10^{-7}$ V. (1 mm. skali).

Wyniki liczbowe doświadczeń.

Tablice I, II i III zawierają wyniki liczbowe pomiarów kalorymetrycznych, ujęte w trzy wyżej opisane serje. Znaczenie symboli użytych w tablicach jest następujące: K — wartość cieplna kalorymetru, Δt—obserwowany przyrost temperatury na godzinę, Δt_x — przyrost temperatury po wprowadzeniu poprawek termometrycznych na wartość stopnia i kaliber, Q — poszukiwany efekt cieplny promieniowania ok. 4,47 mgr. Ra z produktami rozpadu, w znanych warunkach absorbcji w obecności ekranów metalowych o masie m/s g, przypadającej na 1 cm² ich powierzchni.

T a b l i c a I.

Pomiary w cylindrze całkowitym; $Q_1 = q_\alpha + q_\beta + q_\gamma$.

Kalorymetr miedziany $m/s = 17{,}72$

K	Δt	Δt_x	Q_1
3,553	0,203	0,204	0,725
3,553	0,201	0,202	0,718
3,553	0,202	0,203	0,721
3,553	0,202	0,203	0,721
3,553	0,204	0,205	0,728
3,553	0,204	0,205	0,728

śr. = **0,724** kal/godz ± 0,62%.

Kalorymetr srebrny $m/s = 27{,}42$

K	Δt	Δt_x	Q_1
3,531	0,201	0,203	0,717
3,531	0,200	0,202	0,713
3,531	0,202	0,204	0,720
3,531	0,201	0,203	0,717
3,531	0,201	0,203	0,717

śr. = **0,717** kal/godz ± 0,35%.

[1]) Bliższe badania zjawiska są w toku.

Kalorymetr ołowiany

$m/s = 32{,}13$

K	Δt	Δt_x	Q_1
2,197	0,327	0,329	0,723
2,197	0,327	0,329	0,723
2,197	0,328	0,330	0,725
2,197	0,330	0,332	0,729
2,197	0,330	0,332	0,729

śr. = **0,726** kal/godz ± 0,41%.

Kalorymetr ze stopu Wooda [1])

$m/s = 37{,}85$

K	Δt	Δt_x	Q_1
2,941	0,249	0,250	0,735
2,941	0,250	0,251	0,738
2,941	0,240	0,241	0,709
2,941	0,249	0,250	0,735
2,941	0,245	0,246	0,723

śr. = **0,728** kal/godz ± 1,65%.

Tablica II.

Pomiary w cylindrze połówkowym; $Q_2 = q_\alpha + \frac{1}{2}q_\beta + \frac{1}{2}q_\gamma$.

Kalorymetr miedziany

$m/s_{1/2}=17{,}72$ $m'/s_{1/2}=0{,}004$

K	Δt	Δt_x	Q_2
2,218	0,294	0,296	0,657
2,218	0,298	0,300	0,665
2,218	0,298	0,300	0,665
2,218	0,298	0,300	0,665
2,218	0,299	0,301	0,668

śr. = **0,664** kal/godz ± 0,60%.

Kalorymetr srebrny

$m's_{1/2}=27{,}42$ $m'/s_{1/2}=0{,}004$

K	Δt	Δt_x	Q_2
2,183	0,300	0,302	0,659
2,183	0,299	0,301	0,657
2,183	0,300	0,302	0,659
2,184	0,300	0,302	0,659

śr. = **0,659** kal/godz ± 0,18%.

Kalorymetr ołowiany

$m/s_{1/2}=32{,}13$ $m'/s_{1/2}=0{,}004$

K	Δt	Δt_x	Q_2
1,249	0,523	0,527	0,658
1,249	0,523	0,527	0,658
1,249	0,524	0,528	9,659
1,249	0,524	0,528	0,659

śr. = **0,658** kal/godz ± 0,13%.

Kalorymetr ze stopu Wooda

$m/s_{1/2}=37{,}85$ $m'/s_{1/2}=0{,}004$

K	Δt	Δt_x	Q_2
1,812	0,352	0,365	0,661
1,812	0,360	0,363	0,658
1,812	0,360	0,363	0,658
1,812	0,360	0,363	0,658

śr. = **0,659** kal/godz ± 0,23%.

Tablica III.

Pomiary w cylindrze połówkowym z ekranem dodatkowym; $Q_3 = q + q_\beta + \frac{1}{2}q_\gamma$.

Kalorymetr miedziany

$m/s_{1/2}=17{,}72$ $m'/s_{1/2}=0{,}095$

K	Δt	Δt_x	Q_3
2,240	0,304	0,306	0,685
2,240	0,302	0,304	0,681
2,240	0,304	0,306	0,685
2,240	0,303	0,305	0,683
2,240	0,308	0,310	0,694

śr. = **0,684** kal/godz ± 0,77%.

Kalorymetr srebrny

$m/s_{1/2}=27{,}42$ $m'/s_{1/2}=0{,}055$

K	Δt	Δt_x	Q_3
2,187	0,311	0,313	0,685
2,187	0,310	0,312	0,682
2,187	0,311	0,313	0,685
2,187	0,312	0,314	0,687

śr. = **0,685** kal/godz ± 0,31%.

[1]) Kalorymetr był ulany z preparatu Mercka o p. t. 73—74°. Na ciepło właściwe przyjęto liczbę Mazzotto — 0,0352; wartości liczbowe ciepła właściwego pozostałych metali wzięto z „Tablic fizyko-chemicznych" Landolta-Börnsteina.

Kalorymetr ołowiany

$m/s_{1|_2}$=32,13 $m'/s_{1|_2}$=0,060

K	Δt	Δt_x	Q_3
1,259	0,543	0,547	0,689
1,259	0,545	0,549	0,691
1,259	0,545	0,549	0,691
1,259	0,544	0,548	0,690

śr. = **0,690** kal/godz ± 0,14%.

Kalorymetr ze stopu Wooda

$m/s_{1|_2}$=37,85 $m'/s_{1|_2}$=0,049

K	Δt	Δt_x	Q_3
1,814	0,377	0,379	0,688
1,814	0,380	0,382	0,693
1,814	0,378	0,380	0,689
1,814	0,377	0,379	0,688
1,814	0,376	0,378	0,686

śr. = **0,689** kal/godz ± 0,38%.

Zestawiając średnie wartości liczbowe z powyższych doświadczeń, otrzymujemy następującą tablicę wyników ogólnych.

Tablica A.

Kalorymetr	$q_\alpha + q_\beta + q_\gamma$	$q_\alpha + \frac{1}{2}q_\beta + \frac{1}{2}q_\gamma$	$q_\alpha + q_\beta + \frac{1}{2}q_\gamma$
miedziany.	0,724	0,664	0,684
srebrny	0,717	0,659	0,685
ołowiany	0,726	0,658	0,690
ze stopu Wooda	0,728	0,659	0,689
	śr.=**0,724** kal/godz ± 0,66%	śr.=**0,660** kal/godz ± 0,41%	śr.=**0,687** kal/godz ± 0,42%.

Średnie wyniki liczbowe tablicy A można przeliczyć na 1 gr. Ra, z tem oczywiście zastrzeżeniem, że obliczenia te mają jedynie charakter orjentacyjny i wartość ich absolutna jest przybliżona z powodu tego, że preparat badany nie jest wzorcem i ilość zawartego w nim Ra nie mogła być zupełnie dokładnie oznaczona. Przyjmując, że preparat zawiera 4,47 mgr. Ra-pierwiastka na efekty cieplne promieniowania 1 g radu otrzymujemy równania następujące:

$$Q_\alpha + Q_\beta + Q_\gamma = 162{,}0 \text{ kal/godz.}$$
$$Q_\alpha + \tfrac{1}{2}Q_\beta + \tfrac{1}{2}Q_\gamma = 147{,}7 \text{ kal/godz.}$$
$$Q_\alpha + Q_\beta + \tfrac{1}{2}Q_\gamma = 153{,}7 \text{ kal/godz.}$$

skąd

$Q_\alpha = 132$ kal/godz.[1]); $Q_\beta = \mathbf{12{,}0}$ kal/godz.; $Q_\gamma = \mathbf{16{,}6}$ kal/godz.;

Interesujące nas wartości liczbowe ciepła promieniowania-β i -γ radu potwierdzają całkowicie wyniki poprzedniej naszej pracy z p. D. Jowanowiczem[2]). Zestawiając wartości obecnie otrzymane z dawnemi

[1]) Liczba ta zdawałaby się świadczyć, że preparat zawiera znaczne ilości polonu. Należy pozatem pamiętać, że warunki eksperymentu (ekran glinowy 0,004 g/cm²) zmuszają do pomiaru ok. 10% promieni β razem z α, to też otrzymana wielkość Q_α jest o 1—2 kal. zwiększona kosztem wartości liczbowej Q_β. Aby nie komplikować obliczeń, które w rezultacie dają wyniki różniące się w granicach błędu doświadczenia, wyrażam dalej efekt cieplny promieniowania-β w procentach, obliczonych z liczb eksperymentalnie otrzymanych w jednakowych warunkach absorbcji.

[2]) A. Dorabialska i D. K. Jowanowicz, Roczniki Chemji **6**, 569 (1926).

i wyrażając je w procentach, aby uniezależnić się od możliwego błędu w oznaczeniu ilości Ra, — otrzymujemy:

według pracy z r. 1926, ciepło prom.-β[1]) stanowi 8,7% efektu ciepl. α-prom.
„ „ niniejszej „ „ „ 9,1% „ „ „

Porównywając podobnie wartości liczbowe ciepła promieniowania-γ, pamiętać należy, że warunki absorbcji w obu pracach były różne. Przy częściowej absorbcji promieni-γ, wobec ekranu grubości 1,671 g/cm^2, ciepło promieniowania-γ stanowiło 6,9% efektu cieplnego α-promieni; w pracy niniejszej największa grubość ekranu wynosi 37,85 g/cm^2 i odpowiadający efekt cieplny stanowi 12,4% efektu promieni α. Dodać należy, że absorbcja ta, jakkolwiek znaczna, nie jest jeszcze całkowita, to też ostateczna wartość liczbowa ciepła promieniowania-γ winna być nieco większa od 16,6 kal/godz.

Porównanie wyników z teoretycznemi obliczeniami ciepła promien.-β i -γ.

Teoretyczne obliczenia ciepła promieniowania-β i -γ są bez porównania bardziej skomplikowane od podobnych obliczeń dla promieni-α. Ciepło promieniowania-α obliczamy wprost z energji kinetycznej cząsteczek α, znając ich ilość, masę i szybkość. Wprawdzie i te obliczenia posiadają swoje braki i nie mogą być uważane za ostatecznie ukończone, są one jednak wiele pewniejsze i bardziej zgodne od konsekwencyj liczbowych teoryj z zakresu promieniowania-β i -γ. Pierwsze obliczenia efektów cieplnych promieni przenikliwych datują się od r. 1914-ego, gdy A. S. Eve[2]), a następnie G. Moseley i H. Robinson[3]) oznaczyli udział energietyczny promieni β i γ w ogólnem działaniu jonizacyjnem radu. W założeniu, że wszystkie trzy rodzaje promieni zużywają jednakową ilość energji na zjonizowanie cząsteczki, z pracy Eve wynika, że energja promieni-β wynosi 1,93% (ok. 2,4 kal/godz.), a γ — 4,35% (ok. 5,5 kal/godz.) energji promieniowania-α; podobnie Moseley i Robinson obliczają ciepło prom.-β i -γ na 5,06 kal/godz. i 6,4 kal/godz.

W ostatnich latach rozwój teorji kwantów i bliższa znajomość mechanizmu rozpadu promieniotwórczego atomu dały podstawę do racjonalnego obliczania energji β i γ promieni. Na plan pierwszy wysuwa się tu praca L. Meitner[4]). Zakładając, że energja najsztywniejszego promienia γ jest miarą energji rozpadu danego rodzaju atomów, autorka oblicza energję promieniowania γ — E_γ z równania:

$$E_\gamma = \frac{hc}{\lambda},$$

[1]) W warunkach absorbcji takiej, jak w doświadczeniach niniejszych.
[2]) A. S. Eve, Phil. Mag. **27**, 394 (1914).
[3]) G. H. J. Moseley i H. Robinson, Phil. Mag. **28**, 327 (1914).
[4]) L. Meitner, Naturwissensch. **12**, 1146 (1924).

gdzie h jest stałą Plancka, c — szybkością rozchodzenia się światła, λ—długością fali. Energję promieniowania-β obliczyć można bezpośrednio na podstawie danych eksperymentalnych, dotyczących wychylenia promieni w polu magnetycznem. W ten sposób L. Meitner oblicza energję promieniowania-γ (łącznie z wtórnemi β) dla Ra + RaB + RaC na $4{,}387 \cdot 10^{-6}$ Erg. (13,2 kal/godz.), zaznaczając, że wielkość ta jest raczej za mała niż za duża. Ciepło pierwotnego promieniowania-β RaB + RaC według obliczeń L. Meitner wynosić powinno $2{,}95 \cdot 10^{-6}$ Erg. (8,9 kal/g) lub $3{,}59 \cdot 10^{-6}$ Erg. (10,8 kal/g) zależnie od przyjętej, a nieznanej doświadczalnie, szybkości rozchodzenia się promieni-β RaB i RaC.

W rok po L. Meitner podobne obliczenia wykonywa J. Thibaud[1]). Opierając się na innych danych liczbowych — z zakresu widm fotoelektrycznych — otrzymuje on na energję γ-promieniowania Ra + + RaB + RaC — 7,25 kal/godz. Dodać należy, że w tym samym czasie R. W. Lawson[2]) oblicza z doświadczeń Hessa[3]) ciepło promieniowania-γ samego radu bez produktów rozpadu na 0,95 kal/godz. Równocześnie R. W. Gurney[4]) w wyniku swych badań nad liczbą cząstek w widmach promieni-β RaB i RaC oblicza efekt cieplny promieniowania-β RaB + RaC na 5,6 kal/godz.

Jeśli zestawić wyniki obliczeń wymienionych autorów, otrzymujemy następującą tablicę przewidywanych wartości liczbowych ciepła promieniowania β i γ radu łącznie z krótkotrwałemi produktami rozpadu.

Tablica B.

Autor	Ciepło prom.-β (pierwotnych)	Ciepło prom.-γ (wraz z β-wtórnemi)
Eve	2,4	5,5
Moseley i Robinson	5,06	6,4
Meitner	8,9—10,8	13,2
Thibaud	12	7,2
Gurney	5,6	—

Jak wskazuje tablica, duża rozbieżność wyników świadczy o tem, że zagadnienie teoretycznego obliczenia ciepła promieniowania-β i γ nie jest bynajmniej ukończone. Dalsze badania z zakresu widm β-promieni oraz długości fali γ prawdopodobnie zagadnienie rozwiążą. Zestawiając obecnie otrzymane przezemnie na drodze eksperymentalnej liczby z obliczonemi teoretycznie, strwierdzić należy stosunkowo największą ich zgodność z liczbami L. Meitner. Liczby moje są wprawdzie znacznie

[1]) J. Thibaud, C. R. **180**, 1165 (1925).
[2]) R. W. Lawson, Nature, **116**, 897 (1925).
[3]) V. F. Hess, Wiener Ber., **121**, 1419 (1925).
[4]) R. W. Gurney, Proc. Royal Soc. London, *A*, **109**, 540 (1925).

większe od teoretycznych, ale zawierają one poczęści również ciepło promieniowania RaD i RaE. Pozatem warunki eksperymentu zmuszają do pomiaru ciepła promieniowania-β pierwotnych i wtórnych razem (podobnie jak γ-pierwotnych i wtórnych), dlatego liczba 12,0 kal/godz. obejmuje również ciepło promieniowania wtórnych β-promieni, jest więc rzeczą zrozumiałą, że musi być większa od teoretycznej. Porównanie doświadczalnej wartości liczbowej na ciepło promieniowania-γ z teoretyczną (L. Meitner) wskazuje, że teorja daje liczby niższe, choć zasadniczo nie odbiegające od eksperymentu. Ogólnie L. Meitner oblicza udział sumy promieniowania $\beta + \gamma$ na 20—21% efektu cieplnego α-cząsteczek, gdy moje doświadczenia wykazują 21,5%. Dodać jednak należy, że L. Meitner przypuszcza, iż znaczna część efektu cieplnego promieniowania-β mierzona jest zawsze łącznie z promieniami-α, doświadczenia niniejsze zdawałyby się jednak przeczyć temu stanowczo.

Wyniki ogólne.

W mikrokalorymetrze adjabatycznym wykonano szereg pomiarów ciepła promieniowania radu z produktami rozpadu. Celem oznaczenia udziału promieni β i γ w ogólnym efekcie cieplnym użyto naczynia kalorymetrycznego w formie metalowego cylindra rozdzielonego wzdłuż na dwie części. Pomiary wykonywano w całem naczyniu kalorymetrycznem, lub jego połowie, lub wreszcie w połówce naczynia z dodatkowym ekranem metalowym, zmieniając w ten sposób absorbcję układu, który zatrzymywał odpowiednio sumę $\alpha + \beta + \gamma$ promieni, α oraz połowę $(\beta + \gamma)$, wreszcie wszystkie $\alpha + \beta$ i połowę γ-promieni. Mierzono zatem trzy rodzaje efektów cieplnych:

$$Q_1 = q_\alpha + q_\beta + q_\gamma$$
$$Q_2 = q_\alpha + \tfrac{1}{2} q_\beta + \tfrac{1}{2} q_\gamma$$
$$Q_3 = q_\alpha + q_\beta + \tfrac{1}{2} q_\gamma$$

Pomiary wykonano w kalorymetrach: miedzianym, srebrnym, ołowianym oraz ze stopu Wooda.

W wyniku ogólnym doświadczeń ustalono, że ciepło promieniowania β radu w równowadze z krótkotrwałemi produktami rozpadu (z pewnym udziałem RaD, RaE i RaF) stanowi 9,1% efektu cieplnego promieniowania-α. Udział promieniowania-γ tego samego preparatu oznaczono na 12,4% w warunkach absorbcji układu o masie 37,85 gr. na cm^2 powierzchni.

Stwierdzono, że wyniki liczbowe doświadczeń stanowią w pewnej mierze potwierdzenie obliczeń teoretycznych ciepła promieniowania β i γ, wykonanych przez L. Meitner.

Praca niniejsza wykonana została w Zakładzie Chemji Fizycznej Politechniki Warszawskiej. Kierownikowi Zakładu, P. Prof. W. Świętosławskiemu składam serdeczne podziękowanie za zainteresowanie się mą pracą i za cenną pomoc, jakiej mi niejednokrotnie udzielał.

Warszawa, Zakład Chemji Fizycznej Politechniki.

Résumé.

On a mesuré l'énergie du rayonnement-β et -γ du radium en équilibre radioactif avec ses descendants. Les mesures ont été effectuées dans un micro-calorimètre adiabatique construit au Laboratoire de Chimie Physique de l'Ecole Polytechnique de Varsovie. Le calorimètre intérieur c'était un cylindre métallique divisé en deux parties, pour qu'on puisse changer l'absorption du système calorifique. On a alors mesuré les débits de chaleur suivants:

$$Q_1 = q_\alpha + q_\beta + q_\gamma$$
$$Q_2 = q_\alpha + \tfrac{1}{2}q_\beta + \tfrac{1}{2}q_\gamma$$
$$Q_3 = q_\alpha + q_\beta + \tfrac{1}{2}q_\gamma$$

ou Q_1, Q_2, Q_3 signifient les effets mesurés, q_α, q_β et q_γ — respectivement les débits de chaleur du rayonnement: α, β et γ.

D'après les resultats numériques des expériences on a conclu que le débit de chaleur du rayonnement-β du radium (avec ses descendants) constitue 9,1% d'effet calorifique dû aux rayons-α, tandis que celle du rayonnement-γ est égal à 12,4% du même effet, la masse absorbante du calorimètre étant 37,85 g/cm².

On a constaté quelque concordance entre les résultats obtenus et les calculs théoriques de L. Meitner.

Varsovie 1928. Laboratoire de Chimie Physique de l'Ecole Polytechnique de Varsovie.

T. MIŁOBĘDZKI i J. WALCZYŃSKA.

Synteza kwasu podfosforowego.

Synthèse de l'acide hypophosphorique.

(Otrzymano 29.IX.28).

Pracę tę poświęcamy Dostojnemu Jubilatowi Panu Profesorowi Dr. J. J. Boguskiemu.

Kwas podfosforowy jest genetycznie związany i z kwasem fosforawym, i z kwasem fosforowym. Wszak wiemy, że powstaje zawsze obok tych dwu kwasów podczas powolnego utleniania się białego fosforu; że rozkłada się w t^0 topnienia na te kwasy; że wreszcie, ulegając uwodnieniu, przekształca się w nie całkowicie [1]).

Genetyczny związek kwasu podfosforowego z kwasem fosforawym był punktem wyjścia do niniejszej pracy: po określeniu przez T. Miłobędzkiego i jego współpracowników budowy kwasu fosforawego powstało pytanie — w jakiej formie bierze udział tenże kwas w kwasie podfosforowym?

W pierwszym rzędzie chodziło o syntezę kwasu podfosforowego z cegiełek, na które się rozpada, t. j. właśnie z kwasu fosforawego i fosforowego. Należało się bowiem spodziewać, że ta synteza, dotąd jeszcze przez nikogo nie dokonana, rozwiąże ostatecznie najważniejsze zagadnienie, tyczące się budowy kw. podfosforowego, czy jest on w stanie wolnym kwasem jednofosforowym — H_2PO_3, czy też dwufosforowym — $H_4P_2O_6$?

Aż do roku 1906 przytoczone wyżej przekształcenia kwasu podfosfosforowego w kwasy: fosforawy i fosforowy, również utlenianie się bezpośrednie podfosforanów na pirofosforany, były brane za główny dowód dwufosforowości tego kwasu:

---

[1]) Literaturę, tyczącą się kw. podfosforowego, można znaleźć w każdym większym podręczniku chemji nieorganicznej; będziemy więc cytowali tutaj tylko te dane, które się tyczą budowy i syntezy omaw. kwasu.

$$H_4P_2O_6 \longrightarrow H_3PO_3 + HPO_3$$
$$H_4P_2O_6 + H_2O \longrightarrow H_3PO_3 + H_3PO_4$$
$$Na_4P_2O_6 + Br_2 + H_2O \longrightarrow Na_2H_2P_2O_7 + 2\,NaBr.$$

W tym właśnie 1906 r. zjawiła się praca A. Rosenheima, W. Stadlera i F. Jacobsona[1]) nad ebulioskopowem oznaczeniem wielkości drobin estrów kw. podfosforowego, i drobiny te okazały się w roztworach niewodnych jednofosforowemi, t. j. posiadającemi wzór ogólny $(RO)_2PO$. Dalsze badania, dokonane przez tegoż Rosenheima wraz z M. Pritzem[2]), a potem z J. Pinskerem[3]), potwierdziły w tym stanie jednofosforowość omawianych estrów, a ten fakt doprowadził konsekwentnie do uważania kwasu podfosforowego za kwas jednofosforowy — H_2PO_3.

W trakcie jednak badań Rosenheima wykazały badania Paravana i Mariniego[4]) nad przewodnictwem elektrycznem wodnych roztworów podfosforanów, a dalej krioskopowe oznaczenia E. Corneca[5]) porównawcze z kwasem pirofosforowym, że jednak w roztworach wodnych mamy do czynienia z drobiną dwufosforową samego kwasu, jak również jego soli. Wtedy właśnie A. Rosenheim i J. Pinsker[6]) powtórzyli doświadczenia z roztworami wodnemi, a przekonawszy się sami o prawdziwości istnienia drobin dwufosforanowych, objaśnili ten stan w wodzie asocjacją: kwas posiada skład H_2PO_3, sole — Me_2SO_3; w roztworze zaś wodnym nie $H_4P_2O_6$ ($Me^I_4P_2O_6$), lecz $(H_2PO_3)_2$ lub $(Me^I_2PO_3)_2$.

Z takiem ujęciem (jednofosforowem) składu kw. podfosforowego, abstrahując od budowy jego estrów, stoją w sprzeczności fakty następujące:

Po pierwsze, wyżej przytoczony, a spostrzeżony przez A. Jolyego[7]) fakt, iż kwas podfosforowy w t°. topnienia (70°) dysocjuje nadzwyczaj szybko na kwas fosforawy i metafosforowy, co można objaśnić jego dwufosforowością niekoniecznie tylko w stanie wodnego roztworu, lecz również w stanie wolnym:

$$H_4P_2O_6 \longrightarrow H_3PO_3 + HPO_3.$$

Drugim dowodem dwufosforowości podfosforanów jest spostrzeżony przez Duseta, a przytoczony w cytowanej pracy A. Rosenheima i M. Pritza izomorfizm kryształów podfosforanów z kryształami piro-

---

[1]) A. Rosenheim, W. Stadler i F. Jacobson, Ber. 39, 2837. [1906].
[2]) A. Rosenheim i M. Pritz, Ber. 41. 2708 [1908].
[3]) A. Rosenheim i J. Pinsker, Ber. 43, 2007 [1910].
[4]) Paravano i Marini, Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 15, II, 203—211 [1906]. Cytata z Chem. Zent. 1906, II. 1159.
[5]) E. Cornec, Compt. rend. **150**, 108 i **153**, 342.
[6]) l. c.
[7]) A. Joly, Compt. rend. **102**, 260 [1886].

fosforanów. Mianowicie, $Na_4P_2O_6 . 6H_2O$ daje jednakopostaciowe mieszaniny z $Na_4P_2O_7 . 6H_2O$, a $Na_2H_2P_2O_6 . 10H_2O$ z $Na_2H_2P_2O_7 . 10H_2O$.

O dwufosforowości pirofosforanów nikt nie wątpi, a więc i podfosforany, zbudowane na modłę pierwszych, powinny być związkami dwufosforowemi.

Wreszcie R. G. Van Name i W. J. Huff[1]) spostrzegli, iż kwas podfosforowy w wodnym roztworze ulega hydratacji w reakcji jednodrobinowej, a więc dowiedli, że mieli w tym przypadku do czynienia z drobinami $H_4P_2O_6$ nie zaś $(H_2PO_3)_2$.

Wracając do wolnego kw. podfosforowego trzeba jeszcze zaznaczyć, że P. Walden[2]) obliczył dla tego kwasu, na podstawie ciepła topnienia stałą $K = \frac{M . \lambda_0}{T_0}$, gdzie M jest ciężar drobinowy, λ_0 ciepło topnienia, a T_0 absolutna temperatura topnienia, i znalazł, że owa stała wtedy jest blizka do należnej jej wielkości 13,5, gdy dla kwasu podfosforowego przyjmiemy drobinę jednofosforową — H_2PO_3. Ale, niestety, ciepła λ_0, wyznaczonego przez Joly'ego dla stanu w t. 70°, nie można brać za ciepło topnienia, gdyż właśnie wtedy zachodzi szybka dysocjacja kwasu podfosforowego na kwas fosforawy i metafosforowy. Jest to więc ciepło rozkładu i topnienia, a przeto wywód przez P. Waldena wzoru H_2PO_3 ostać się nie może.

Wobec tej rozbieżności poglądów na skład kwasu podfosforowego i jego pochodnych, było rzeczą wskazaną postarać się o syntezę jego estrów z estrów kwasu fosforawego i fosforowego. Synteza ta byłaby równoznaczna z syntezą samego kwasu podfosforowego: powstawałby on z dwu drobin jednofosforowych, musiałby przeto posiadać drobinę dwufosforową.

W tem miejscu trzeba dodać, że dotąd znana jest tylko jedna próba syntezy omawianego kwasu; mianowicie A. Rosenheim, W. Stadler i F. Jacobson[3]) próbowali tego dokonać przez stapianie kw. fosforawego z kwasem ortofosforowym, lecz bez skutku. Trzeba również dodać, że tenże A. Rosenheim z M. Pritzem[4]), utleniwszy podfosforan etylu tlenem z powietrza, otrzymali pirofosforan etylu, a to doświadczenie dowodzi, że i wolne estry kw. podfosforowego bywają dwufosforowe:

$$(C_2H_5O)_4P_2O_2 + O \rightarrow (C_2H_5O)_4P_2O_3$$

---

[1]) R. G. van Name i W. J. Huff, Am. J. Scien. [4] 45, 103—118 [1918]. Cytata według Chem. Zentr. 1919, III, 804.

[2]) P. Walden. Z. Elektrochem. 14, 717 [1908].

[3]) l. c.

[4]) l. c.

Sposób, który zastosowaliśmy do naszej syntezy, polegał na kojarzeniu:

1) soli sodowej kwasu estrowego fosforawego z chlorkiem kwasu estrowego fosforowego:

$$(RO_2)_2PONa + ClP(O)(OR)_2 \rightarrow NaCl + (RO)_4P_2O_2;$$

2) i odwrotnie, chlorku kwasu estrowego fosforawego z solą sodową kwasu estrowego fosforowego:

$$(RO)_2PCl + (NaO)(O)P(OR)_2 \rightarrow NaCl + (RO)_4P_2O_2.$$

Zsyntezowane estry w celu otrzymania samego kwasu podfosforowego (lub podfosforanów) były termicznie dysocjowane lub zmydlane.

Pierwszy sposób kojarzenia był wypróbowany na związkach etylowych w roztworze suchego eteru:

$$(C_2H_5O)_2PONa + ClP(O)(OC_2H_5)_2 \rightarrow NaCl + (C_2H_5O)_4P_2O_2$$

fosforyn dwuetylosodowy — chlorek kwasu dwuetyloortofosforowego — podfosforan etylu.

Reakcja kojarzenia przebiegała całkowicie: otrzymywaliśmy prawie teoretyczną wydajność chlorku sodowego. Sam produkt sprzężenia był cieczą oleistą, lekko żółtawą; był obojętny; posiadał zapach aromatyczny, lecz nie posiadał zapachu włoskich orzechów, tak znamiennego dla estru kwasu fosforawego — fosforynu dwuetylowego: $(C_2H_5O)_2P^V(O)(H)$, a przeto owego fosforynu nie zawierał. Tę nieobecność potwierdziła również potem destylacja produktu pod zmniejszonem ciśnieniem. Wydajność owego surowego estru — domniemanego podfosforanu etylu, obliczona na $(C_2H_5O)_4P_2O_2$, wynosiła, 80% teoretycznej.

Z kolei należało się przekonać, czy nasz surowy ester jest istotnie w głównej mierze podfosforanem. Z dawniejszych prac nad tym związkiem A. Sängera[1]), A. Rosenheima i M. Pritza[2]) wiadomo było, że oczyszczenie surowego estru przez destylację pod zwykłem ciśnieniem, jest niemożliwe, gdyż ester ulega wtedy rozkładowi. Przedsięwzięta przez nas próba destylacji materjału pod zmniejszonem ciśnieniem również skończyła się niepowodzeniem. Dała jednak pozytywne rezultaty w sensie uchwycenia produktów rozkładu. Mianowicie otrzymaliśmy jako główne produkty rozkładu ester fosforawy dwuetylowy — $(C_2H_5O)_2POH$ i kwas metafosforowy, t. j. produkty, zupełnie analogiczne do produktów dysocjacji samego kwasu podfosforowego. Dlatego mamy prawo przypuszczać, że substancją, która zdysocjowała się w ten sposób, był podfosforan etylu, syntetycznie otrzymany:

---

[1]) A. Sänger, Ann. **232**, 1, [1885].
[2]) l. c.

$$H_4P_2O_6 \longrightarrow H_3PO_3 + HPO_3;$$
$$(C_2H_5)_4P_2O_6 \longrightarrow (C_2H_5)_2HPO_3 + HPO_3 + 2C_2H_4.$$

Oznaczona przez nas liczba zmydlenia też dość dobrze się zgadzała z przebiegiem:

$$(C_2H_5O)_4P_2O_2 + 2NaOH \longrightarrow (C_2H_5O)_2Na_2P_2O_6 + 2C_2H_5OH;$$

wiadomo bowiem, że estry kwasu podfosforowego zmydlają się w roztworach ługów w t° pokojowej tylko na sole estrowe, w warunkach zaś, kiedyby mogły ulec całkowitemu zmydleniu, ulegają rozkładowi.

Nie mogąc otrzymać kwasu podfosforowego ani przez dysocjację podfosforanu etylu, ani przez jego zmydlenie, nie zadowoleni analogjami, zwróciliśmy się w tym celu do reakcji dysocjacji podfosforanu mentylowego zgodnie z dawniejszem spostrzeżeniem T. Miłobędzkiego i J. H. Kolitowskiej[1]), iż estry mentylowe kw. fosforawego i fosforowego, gdy je ogrzewać w próżni, ulegają prawie ilościowo dysocjacji na te kwasy i menten.

Skojarzyliśmy tedy materjał, zawierający chlorek kwasu dwumentylofosforawego, z materjałem, zawierającym sól sodową kwasu dwumentyloortofosforowego:

$$(C_{10}H_{19}O)_2PCl + NaOP(O)(OC_{10}H_{19})_2 \longrightarrow NaCl + (C_{10}H_{19}O)_4P_2O_2.$$

Produkt tego sprzężenia, po oddzieleniu NaCl, poddaliśmy ogrzewaniu do 220° pod ciśnieniem 18 mm. W pozostałości, po oddestylowaniu mentenu, odnaleźliśmy kwas podfosforowy zapomocą strącania tak znamiennej dla tego kwasu soli, jaką jest podfosforan torowy; oznaczyliśmy również na drodze oksydymetrycznej i jodometrycznej ilość tego kwasu.

Dane te dowodzą, iż wzmiankowana przed chwilą dysocjacja przebiega istotnie według równania:

$$(C_{10}H_{19}O)_4P_2O_2 \longrightarrow 4C_{10}H_{18} + H_4P_2O_6,$$

a nietrwały w wyższej t° syntetyczny $H_4P_2O_6$ można przez szybkie postępowanie uchwycić — określić i oznaczyć.

Dodać jednak należy, że to uchwycenie niezawsze się udaje wskutek tej właśnie nietrwałości kw. podfosforowego.

Przekonaliśmy się dodatkowo, że można również dokonać syntezy kwasu podfosforowego przez ogrzewanie materjału, zawierającego chlorek kwasu dwumentylofosforawego z estrem zupełnym — ortofosforanem mentylu:

---

[1]) T. Miłobędzki i J. H. Kolitowska, Roczniki Chem. 6, 79, 85 [1926].

$$(C_{10}H_{19}O)_2PCl + (C_{10}H_{19}O)_3PO \longrightarrow C_{10}H_{19}Cl + 4C_{10}H_{18} + H_4P_2O_6.$$

Ponieważ analiza soli torowej, przez nas strącanej, różniła się od analizy, podanej przez Kossa[1]), najpierw otrzymaliśmy $H_4P_2O_6$ przez utlenienie w powietrzu białego fosforu; potem kwas przekształciliśmy w sól sodową — $Na_2H_2P_2O_6 . 6H_2O$; a wreszcie tę — w sól torową. Analiza dowiodła, że w ten sposób otrzymany podfosforan torowy, wysuszony w t. 110°, posiada skład bardzo bliski do wzoru $3ThP_2O_6 . 8H_2O$, czyli, że jest podobny ze swego składu do podfosforanu torowego, otrzymanego z naszego syntetycznego kw. podfosforowego.

Opisane przed chwilą syntezy estrów kwasu podfosforowego, które doprowadziły po raz pierwszy do syntezy samego kwasu, są jeszcze jednym dowodem, iż kwas podfosforowy, jak również jego pochodne, posiadają w stanie wolnym drobinę dwufosforową.

Pozostaje nierozstrzygnięta sprawa struktury $H_4P_2O_6$. Otóż kwas fosforawy — H_3PO_3 jest tautomerem: $(HO)_3\overset{III}{P} \rightleftharpoons (HO)_2\overset{V}{P}(O)(H)$, i dlatego kwas podfosforowy powinienby posiadać skrukturę albo bezwodnikową niesymetryczną: $(HO)_2\overset{III}{P}.O.\overset{V}{P}(O)(OH)_2$, albo symetryczną: $(HO)_2(O)\overset{V}{P}.\overset{V}{P}(O)(OH)_2$.

Spodziewamy się, że dalsze nasze badania tę sprawę wyjaśnią. Być może, że przyczynią się one również do wyjaśnienia jednofosforowości tego kwasu w roztworach niewodnych jego estrów.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.

I. Synteza podfosforanu etylowego.

Synteza polegała na skojarzeniu chlorku kwasu dwuetylofosforowego z dwuetylofosforynem sodowym w stosunku drobiny na drobinę.

$$(C_2H_5O)_2(O)PCl + NaOP(OC_2H_5)_2 \longrightarrow NaCl + (C_2H_5O)_4P_2O_2.$$

Chlorek kwasu dwuetylofosforowego był otrzymywany przez działanie na drobinę $OPCl_3$ dwu drobin alkoholu etylowego i wyodrębniany tak, jak to było podane przed dwoma laty[2]).

Wrzał 93°—94° (11 mm). Sporządzenie tego chlorku jest trudne, nie daje się on otrzymywać w większych ilościach i dlatego niestety zmuszeni byliśmy operować w tej syntezie nieznacznemi ilościami sprzęganych substancyj.

[1]) M. Koss, Chem. Ztg. 36, 686 [1912].
[2]) J. Walczyńska, Roczniki Chem. 6, 114 [1926].

Dwuetylofosforyn sodowy — był otrzymany wypróbowanym wielokrotnie w naszym Zakładzie sposobem — przez działanie sodu metalicznego na ester dwuetylofosforawy — $(C_2H_5O)_2POH$. Ester wrzał 78°—79° (14 mm). $NaOP(OC_2H_5)_2$ był bezbarwny, krystaliczny.

1. *Sprzęganie substancyj.* Dokonywaliśmy sprzęgania w ten sposób, że do kolby z solą sodową, pokrytą suszonym eterem, wkraplaliśmy z rozdzielacza chlorek. Przyrząd był zabezpieczany od wilgoci rurkami z chlorkiem wapnia.

Pierwsze ilości wkraplanego $(C_2H_5O)_2(O)PCl$ nie wywołują widocznego efektu. Zwykle dopiero po wkropleniu $^1/_3$ całkowitej ilości zawartość kolbki rozgrzewa się aż do wrzenia eteru, i zaczyna się wydzielać w postaci koloidalnej chlorek sodowy. Po wkropleniu całej obliczonej ilości chlorku, kolba była ogrzewana w t° wrzenia eteru w ciągu godziny. Poczem koloidalny NaCl ulegał odwirowaniu, a następnie był myty kilkakrotnie na wirówce suchym eterem.

2. *Badanie osadu.* Chlorek kwasu dwuetylofosforowego reaguje w tych warunkach całkowicie z dwuetylofosforynem sodowym, gdyż wydajność odsączanego NaCl jest prawie teoretyczna.

Z 22,2 g $(C_2H_5O)_2(O)PCl$ i 20,6 g $(C_2H_5O)_2PONa$ otrzymaliśmy (po odwirowaniu, rozpuszczeniu w wodzie i wysuszeniu w 120°) 7,72 g osadu. W celu przekonania się o zawartości w nim NaCl, osad ten został rozpuszczony w 500 cm^3 wody; z 25 cm^3 tego roztworu otrzymano 0,8832 AgCl, co odpowiada 0,3602 NaCl. Więc w całym osadzie znajdowało się 7,20 NaCl. Obliczono, iż powinno było się strącić z podanych ilości sprzęganych substancyj 7,53 NaCl.

3. *Badanie roztworu eterowego.* Do niego był dołączony eter od przepłókiwania. Po usunięciu z roztworu eteru (destylacja, parowanie resztek w próżni) pozostała jako produkt naszej syntezy lekko żółtawa oleista ciecz o przyjemnym zapachu aromatycznym, nie pachnąca jednak orzechami włoskiemi (ob. wstęp).

Otrzymano tej cieczy z podanych wyżej ilości — 28,2 g. Obliczono, iż winno było się otrzymać 35,0 g. Stąd wydajność 80%.

4. *Destylacja produktu syntezy pod zmniejsz. ciśnieniem.* Ciecz była poddana destylacji pod ciśnieniem 13 mm. w przyrządzie Brühla.

Pierwsze krople destylatu zjawiały się w t. 117°, gdy t. łaźni Wooda wynosiła 147°. W t. 135° (Wood 190°) substancja żółknie, a ilość destylatu wzrasta. W t. 160° (Wood 212°) następuje już szybki rozkład: t° destylatu opada, ciśnienie się podnosi; zjawiają się białe dymy, bardzo obfite w t. 220° łaźni. W tym momencie kolbkę destylacyjną zaczynaliśmy szybko studzić.

Z 8 g cieczy otrzymaliśmy: 1,3 g pozostałości w kolbie; 5,2 g destylatu; 1,5 g strat.

Pozostałość w kolbce była gęstym płynem, zanieczyszczonym żółtym proszkiem (fosforem). Z powodu wyraźnej niejednolitości tego materjału,

nie można było robić analizy ilościowej. Natomiast próby jakościowe wykazały, iż ową pozostałość stanowi głównie kwas metafosforowy. Między innemi pozostałość w kolbie dawała się wyciągać w stanie stopionym wdługą nić w sposób tak charakterystyczny dla kwasu metafosforowego.

Destylat posiadał zapach $(C_2H_5O)_2POH$, t. j. zapach włoskich orzechów, nieco maskowany przez nieprzyjemny zapach fosfin; w wodzie częściowo rozpuszczał się, częściowo zbijał się na dnie. Odczyn roztworu wodnego był wobec oranżu metylowego obojętny; w trakcie stania zjawiała się kwasowość, świadcząca o zachodzącej w tym czasie hydrolizie.

4,9 g omawianego destylatu, podczas ponownego przepędzania pod zmniejsz. ciśn. (17 mm), rozbiło się na następujące frakcje: 89°—100°—1,9 g; 100°—110°—1,2 g; 110°—111°—0,7 g (rozkład, białe dymy).

Pierwsze dwie frakcje zawierały $(C_2H_5O)_2POH$, gdyż pachniały włoskiemi orzechami. W pierwszej ester ten był oznaczony na drodze strącenia dwuetylofosforynu srebrowego—$(C_2H_5O)_2POAg$. Mianowicie z 1,75 g pierwszej frakcji otrzymano 1,5 g $(C_2H_5O)_2POAg$. Sól ta srebrowa była otrzymana drogą traktowania badanej substancji w wodzie amonjakalnym azotanem srebra i następnego wytrącania roztworu zapomocą HNO_3.

I. z 0,2191 soli otrzymano 0,1284 AgCl. II. z 0,2271 — 0,1331 AgCl.
Obliczono dla $(C_2H_5O)_2POAg$ — Ag = 44,04%. Otrzymano: I. 44,13%, II. 44,14%.

5. *Zmydlanie produktu syntezy.* Zmydlenie przebiega w poniżej przytoczonych warunkach z dającą się wymierzyć szybkością. Mianowicie, 14 g produktu syntezy było potraktowane 250 cm^3 1,0477 n NaOH. Z tego roztworu były brane co 24 godziny próby po 5 cm^3 i miareczkowane 1,1420 n $CH_3.COOH$ wobec żółci alizarynowej. Zmydlenie ustaliło się po pięciu dniach i odtąd na zobojętnienie owych 5 cm^3 roztworu zużywało się 2,40 cm^3 1,1420 n $CH_3.COOH$. Stąd na odmiareczkowanie całej ilości niezużytego na zmydlenie ługu poszłoby 120 cm^3 1,1420 n CH_3COOH; a przeto zużyło się na zmydlenie 14 g produktu syntezy 120 cm^3 1,0477 n NaOH. Gdyby produkt naszej syntezy był całkowicie podfosforanem etylowym, podany przebieg zmydlenia odpowiadałby odłączeniu się tylko dwu reszt etylowych, czyli uformowaniu się soli estrowej $(C_2H_5O)_2(NaO)_2P_2O_2$. Właśnie w ten sposób według cytowanej wyżej pracy Sängera zmydlają się podfosforany alkili.

6. *Badanie produktów zmydlenia.* Nic dziwnego przeto, ze z roztworu po owem zmydleniu na zimno nie udało nam się otrzymać żadnej charakterystycznej soli podfosforanowej (Th, Ag, Na). Gdy zaś produkt syntezy był gotowany z ługiem, zachodziło nietylko zmydlenie lecz i dalsza hydroliza w sensie tworzenia się z podfosforanu fosforynu i ortofosforanu, a alkohol ulegał odparowaniu — ulatniał się:

$$(C_2H_5O)_2(NaO)_2P_2O_2 + 3NaOH \rightarrow Na_2HPO_3 + Na_3PO_4 + \uparrow 2C_2H_5OH.$$

Fosforyny, w ten sposób wytworzone, były oznaczone oksydymetrycznie i jodometrycznie. Znaleziono ich 75% w tem obliczeniu, że cały produkt syntezy jest podfosforanem etylu.

6,7187 g produktu syntezy były zadane 150 cm³ 1/1 n NaOH i gotowane; po wygotowaniu C_2H_5OH, ostudzone i rozcieńczone w kolbie miarowej do 250 cm³.

Oznaczenie oksydymetryczne. 10,29 cm³ takiego roztworu było potraktowane (wobec nadmiaru H_2SO_4) 33,25 cm³ 0,1192 n $KMnO_4$; na odmianowanie zużyto 22,81 cm³ 0,1048 n $(COOH)_2$. Stąd w 10,29 cm³ badanego roztworu znajdowało się 0,0640 g H_3PO_3; a w całej próbie 1,56 g. Gdyby całe 6,7187 g było podfosforanem etylu znalezionoby 2 g H_3PO_3. A więc znaleziono 75% tej ilości.

Oznaczenie jodometryczne. 10,29 cm³ tegoż roztworu, potraktowane 15 cm³ 10% HCl i 49,24 cm³ 0,09674 n roztworu jodu, były grzane 4 godziny na łaźni wodnej, ostudzone i odmiareczkowane 28,90 cm³-ami 0,1104 n $Na_2S_2O_3$. Z tych danych wypada, że w 10,29 cm³ badanego roztworu znajduje się 0,0637 g H_3PO_3, i że przeto oznaczenie jodometryczne jest zgodne z oksydymetrycznem.

Zestawienie wyników. Otrzymany produkt sprzężenia chlorku kwasu dwuetylofosforowego $(C_2H_5O)_2(O)PCl$ z dwuetylofosforynem sodowym $(C_2H_5O)_2PONa$, nie zawierał wolnych kwasów, gdyż roztwór jego w wodzie posiadał odczyn obojętny. Natomiast był on estrem: zmydlany czystą wodą nabierał kwasowości; zmydlany ługiem wydzielał wolny alkohol etylowy.

Ten ester syntetyczny nie był estrem dwuetylofosforawym $(C_2H_5O)_2$. .POH, który aczkolwiek posiada w wodnych roztworach odczyn obojętny, to jednak bardzo łatwo daje się rozpoznać po specyficznym zapachu włoskich orzechów—a nasz tego zapachu nie posiadał. Nie wykryła w nim fosforynu etylu również destylacja, gdyż nasz surowy produkt estrowy zaczynał się destylować w t. 117° pod ciśn. 13 mm, gdy $(C_2H_5O)_2POH$ w tych samych warunkach już wrze w t. 78°.

Natomiast tenże ester fosforawy zjawił się dopiero podczas destylacji naszego estru syntetycznego pod zmniejszonem ciśnieniem jako produkt rozkładu; przeto nasz ester zawierał w sobie elementy kwasu fosforawego.

Zawierał on też elementy kwasu fosforowego, gdyż drugim produktem rozkładu podczas destylacji był kwas metafosforowy. Kwas fosforawy był również stwierdzony i oznaczony w produktach całkowitej hydrolizy syntetycznego estru.

Stąd wniosek, że otrzymany przez nas ester syntetyczny, zawierający elementy i kwasu fosforawego i kwasu fosforowego, był w głównej mierze estrem kwasu podfosforowego.

Również podczas zmydlania na zimno zachowywał się nasz ester tak, jakby był $(C_2H_5O)_4P_2O_2$.

II. Synteza podfosforanu mentylowego.

Tym razem sprzęgaliśmy chlorek kwasu dwumentylofosforawego z dwumentyloortofosforanem sodowym (poprzednio — chlorek był fosforowy, a sól fosforawa):

$$(C_{10}H_{19}O)_2\,PCl + (NaO)\,(C_{10}H_{19}O)_2\,PO \longrightarrow (C_{10}H_{19}O)_4\,P_2O_2 + NaCl,$$

aby następnie otrzymany syntetycznie podfosforan mentylu poddać dysocjacji na menten i kwas podfosforowy:

$$(C_{10}H_{19}O)_4\,P_2O_2 \longrightarrow 4C_{10}H_{18} + H_4P_2O_6.$$

1. *Przygotowanie materjału.*

Chlorek kwasu dwumentylofosforawego był otrzymywany przez działanie na jedną drobinę PCl_3 dwu drobin mentolu (od Mercka), przyczem do roztworu trójchlorku w bezwodnym eterze był wkraplany roztwór mentolu w tymże eterze. Reakcja przebiega spokojnie bez zagrzewania się płynu. Eter i chlorowodór były usuwane przez ogrzewanie pod zwykłem ciśnieniem na łaźni do 80°; potem w próżni.

Niestety, działanie mentolu na PCl_3 w opisanych wyżej warunkach prowadzi nietylko do otrzymywania jednochlorku, ale i dwuchlorku, i estru zupełnego i daje się schematycznie wyrazić w sposób następujący:

$$PCl_3 + 3C_{10}H_{19}OH \longrightarrow 3HCl + (C_{10}H_{19}O)_3P$$
$$PCl_3 + 2C_{10}H_{19}OH \longrightarrow 2HCl + (C_{10}H_{19}O)_2PCl$$
$$PCl_3 + C_{10}H_{19}OH \longrightarrow HCl + (C_{10}H_{19}O)\,PCl_2$$
$$3PCl_3 + 6C_{10}H_{19}OH \longrightarrow 6HCl + (C_{10}H_{19}O)_3P + (C_{10}H_{19}O)_2\,PCl + (C_{10}H_{19}O)\,PCl_2$$

W mieszaninie otrzymywało się tylko około 32% jednochlorku. Ta data jest wyprowadzona na podstawie oznaczenia w mieszaninie chloru i na podstawie oznaczenia kwasowości po hydrolizie.

Co się tyczy hydrolizy, to wiadomo nam było z dawniejszych badań, dokonanych w naszym Zakładzie, że fosforyny mentolowe zmydlają się nadzwyczaj trudno. Dlatego obliczaliśmy kwasowość według równań:

$$(C_{10}H_{19}O)_2\,PCl + HOH \longrightarrow HCl + \underset{\text{substancja obojętna}}{(C_{10}H_{19}O)_2\,POH},$$

a w tym razie do zobojętnienia całości potrzebny jest jeden równoważnik zasady; i według:

$$(C_{10}H_{19}O)\,PCl_2 + 2HOH \longrightarrow 2HCl + \underset{\text{kwas jednozasadowy}}{(C_{10}H_{19}O)\,P\,(OH)_2}$$

—do zobojętnienia całości są tu niezbędne trzy równoważniki zasady.

Oznaczenie chloru. I. 0,2688 mieszaniny dało 0.0814 AgCl. II. 0,4826—0,1381 AgCl. III. 0,6850 — 0,2004 AgCl. Obliczono dla $(C_{10}H_{19}O)_2\,PCl$ — Cl = 9,4%. Otrzymano: I. 7,5% II. 7,1%, III. 7.2%, średnio 7,4%.

Oznaczenie kwasowości po hydrolizie. I. Na zobojętnienie zhydrolizowanych 0,5851 mieszaniny zużyto 11,10 cm³ 0,1380 n NaOH II. Na 0,7615 — 15,78 cm³ tegoż NaOH. Z tych danych obliczono, iż mieszanina zawiera tylko około 32% $(C_{10}H_{19}O)_2PCl$; pozatem około 16% $(C_{10}H_{19}O)PCl_2$; reszta ester zupełny $(C_{10}H_{19}O)_3P$.

Dwumentyloortofosforan sodowy był otrzymywany etapami. Najpierw tlenochlorek fosforu (1 drobina) był poddawany w roztworze toluenu działaniu mentolu (2 drobiny) w celu otrzymania chlorku kwasu dwumentyloortofosforowego, a z niego po hydrolizie samego kwasu.

I tutaj reakcja przebiegała głównie w kierunku tworzenia się estru zupełnego ortofosforanu mentylu—$(C_{10}H_{19}O)_3PO$, nie zaś chlorków kwasów mentylofosforowych. Mianowicie, gdy mieszanina po zhydrolizowaniu, aż do zaniknięcia HCl, wysuszona, została poddana badaniu na kwasowość, okazało się, iż w niej znajduje się tylko 14% kwasów mentylofosforowych, w tem jednak głównie ten kwas, o który nam chodziło, t. j. kwas dwumentyloortofosforowy — $(C_{10}H_{19}O)_2(O)(POH)$.

Na zobojętnienie 0,8410 g mieszaniny zużyto 2,2 cm³ 0,1380 n NaOH.

Obliczono, że gdyby cała mieszanina była kwasem $(C_{10}H_{19}O)_2POH$, na zobojętnienie 0,8410 g zużyłoby się 16,30 cm³ tegoż ługu. Stąd wypada, że mieszanina zawiera 14% kwasu w przeliczeniu na kwas jednozasadowy, więc na $(C_{10}H_{19}O)_2P(O)(OH)$.

Wreszcie ostatni etap polegał na otrzymaniu z tego kwasu soli sodowej; to przekształcenie zostało uskutecznione sodem metalicznym pod toluenem. Ilość sodu obliczona została w stosunku do kwasowości.

Reakcja przebiega powoli; sód pokrywa się białą powłoką soli. W celu przyśpieszenia przebiegu, kolbka z masą reagującą była ogrzewana na łaźni wodnej (2 godz.), a potem na stopie Wooda (½ godziny) w t. wrzenia toluenu. Sód, który nie wszedł w reakcję, był od roztworu toluenowego oddzielany. Sól z tego roztworu była strącana acetonem. Po trójkrotnej ekstrakcji acetonem otrzymywaliśmy dwumentyloortofosforan sodowy $(C_{10}H_{19}O)_2(O)PONa$ z domieszką jednomentylo—$(C_{10}H_{19}O).(O)P(ONa)_2$ w postaci igiełek krystalicznych, zlewających się w kuleczki, łatwo rozpuszczalnych w wodzie. Sam kwas (trudno rozpuszczalny) strącany był z roztworu soli sodowej kwasem solnym. Jest też krystaliczny (igły); daje się krystalizować z gorącej wody.

Na zobojętnienie 0,1052 g wysuszonych kwasów szło wobec oranżu metylowego 2,22 cm³ 0,1380 n NaOH. Obliczono, że na zobojętnienie 0,1052 g samego $(C_{10}H_{19}O)_2(O).POH$, zużyłoby się 2,03 cm³ tegoż ługu — nadmiar szedł na zobojętnienie $(C_{10}H_{19}O)(O).P(OH)_2$, którego tym sposobem w mieszaninie znaleziono około 20%.

2. *Sprzęganie substancyj.* Ponieważ oddzielanie chlorków kwasów mentylofosforawych od estru zupełnego i ich rozdzielenie nam się nie udawało[1]), do sprzęgania używaliśmy wyżej opisanej mieszaniny, zawie-

[1]) Oddzielanie i indywidualizacja kwasów mentylofosforowych i ich pochodnych w tej chwili (wrzesień 1928) są już dokonane — o czem nastąpi oddzielna publikacja. T. M.

rającej około 32% chlorku, o który nam chodziło, t. j. $(C_{10}H_{19}O)_2PCl$. Drugą sprzęganą substancją też była mieszanina, lecz zawierała ona znacznie więcej pożądanego przez nas dwumentyloortofosforanu sodowego $(C_2H_5O)_2(O)PONa$, bo aż 80%.

Materjał, zawierający $(C_{10}H_{19}O)_2PCl$, rozpuszczony w suchym eterze, był ogrzewany na łaźni wodnej z materjałem, zawierającym $(C_{10}H_{19}O)_2.(O)PONa$, w t.° wrzenia eteru. Reakcja zachodzi tak powoli, że można obserwować stopniowe wydzielanie się coraz to większych ilości koloidalnego chlorku sodowego. Ten razem z solą sodową, która nie weszła w reakcję, był odwirowywany i kilkakrotnie przepłókiwany eterem.

Po odparowaniu eteru pozostawała jako produkt syntezy oleista ciecz o przyjemnym zapachu, w wodzie nierozpuszczalna.

Z 8,4 g produktu, zawierającego $(C_{10}H_{19}O)_2PCl$, i 10 g produktu, zawierającego $(C_{10}H_{19}O)_2(O)PONa$, otrzymaliśmy około 11,5 g produktu syntezy — surowego podfosforanu mentylu $(C_{10}H_{19}O)_4P_2O_2$.

3. *Dysocjacja tego produktu.* Produkt był rozłożony przez ogrzewanie (na stopie Wooda) pod zmniejszonem ciśnieniem (20 mm, potem 18 mm) w przyrządzie Brühla.

Pierwsze krople destylatu zjawiają się w t. 101° (Wood 162°); w t. 125° (Wood 210°) był obserwowany początek dysocjacji (białe dymy!); w t. 150° (Wood 220°) zaczęło zachodzić już szybkie oddestylowywanie się mentenu. W tym momencie rozpoczynaliśmy szybkie studzenie kolbki.

Z 9,4 g produktu syntezy otrzymaliśmy 6,7 g destylatu; pozostało w kolbie 2,26 g; strat około 0,5 g. A więc otrzymaliśmy około 72% surowego mentenu w stosunku do rozkładanego produktu. Gdyby te 9,4 g całkowicie składały się z podfosforanu mentylu, powinnoby się otrzymać około 77% mentenu.

W nielotnej części produktu syntezy była stwierdzona obecność kw. podfosforowego przez strącenie tak znamiennej dla tego kwasu soli, jaką jest sól torowa; następnie była tamże również oznaczona ilość otrzymanego $H_4P_2O_6$ zapomocą skombinowanych metod — oksydymetrycznej i jodometrycznej.

2,2590 g nielotnej pozostałości kwaśnej z kolbki destylacyjnej było rozpuszczone do analizy w wodzie, poczem roztwór był odsączony od resztek mentenu i rozcieńczony w kolbie miarowej do 250 cm^3.

4. *Strącanie podfosforanu torowego.* Część otrzymanego w ten sposób roztworu była traktowana stężonym kwasem solnym aż do stężenia około 12%-go (na wagę). Poczem podfosforan torowy był strącony roztworem azotanu torowego: wiadomo, iż w tem stężeniu katjonów wodorowych strącanie się fosforynu torowego lub ortofosforanu jest wykluczone.

Podfosforan torowy strącał się w postaci białego, kłaczkowatego osadu. Osad ten, przepłókany wodą z kw. solnym, i suszony do stałej wagi w 110° zawierał 53,27% Th [1]).

[1]) M. Koss, Chem. Ztg. 36, 686 [1912] gdzie opisany jest podfosforan Th $P_2O_6.11H_2O$

I. z 0,1159 g soli otrzymano, 0,0701 g ThO_2. II. z 0,1424 — 0,0865 ThO_2. Otrzymano I. 53.16% Th; II. 53,38% Th; średnio 53,27%.

W celu wyjaśnienia składu tej soli kwas podfosforowy otrzymaliśmy na zwykłej drodze, t. j. utleniając powoli biały fosfór w atmosferze nasyconej parą wodną wobec octanu sodowego, a z niego w ten sposób podfosforan sodowy — $Na_2H_2P_2O_6 . 6H_2O$.

Po trzykrotnej krystalizacji z gorącej wody i osuszeniu w eksikatorze: I. z 0,3218 g soli otrzymano 0,2275 g $Mg_2P_2O_7$; II. z 0,2043 — 0,1813 $Mg_2P_2O_7$. III. przy suszeniu w 120° do stałej wagi z 0,2412 g soli otrzymano 0,0837 g H_2O. IV. z 0,4115—0,1426 H_2O.

Obliczono dla $Na_2H_2P_2O_6 . 6H_2O$: 19,73% P; 34,79% H_2O.

Otrzymano P: I. 19,70%; II. 19,65%

H_2O: III. 34,72%; IV. 34,66%.

Z roztworu tej soli sodowej strącony został podfosforan torowy według przepisu A. Rosenheima, a potem był według tegoż analizowany[1]). Okazało się, że posiada on wzór podobny do wzoru podfosforanu torowego, otrzymanego z kwasu syntetycznego. Mianowicie znaleźliśmy w nim 53,04% Th i 13,96% P., co odpowiada najbliżej wzorowi $3ThP_2O_6 . 8H_2O$.

I. z 0,1408 g soli, wysuszonej do stałej wagi w t. 110° otrzymano 0,0843 g ThO_2 i 0,0702 g $Mg_2P_2O_7$. II. z 0,2862 — 0,1711 ThO_2 i 0,1437 $Mg_2P_2O_7$. III. z 0,1290 — 0,0779. ThO_2. IV. z 0,2514 — 0,1517 ThO_2.

Obliczono dla $ThP_2O_6 . 3H_2O$: 52,24% Th; 13,97% P.

dla $3ThP_2O_6 . 8H_2O$: 52,80% Th; 14,12% P.

Otrzymano: I. Th: 52,60%; P: 13,92%. II. Th: 52,53%; P: 14,00%. III. Th: 53,00% IV. Th: 52,90%.

5. *Obliczanie ilości kw. podfosforowego, otrzymanego syntetycznie.* Oznaczenia tego dokonaliśmy przez skombinowanie metod nadmanganjanowej i jodometrycznej. Mianowicie kwas nadmanganowy utlenia i kwas podfosforowy i kwas fosforawy; natomiast jod utlenia tylko sam kwas fosforawy, nie ruszając podfosforawego.

Miareczkowanie nadmanganjanem było dokonane według przepisu A. Rosenheima i J. Pinskera[2]) i wykazało iż w 2,2590 g nielotnej mieszaniny kwasów jest ogółem 1,184 g kw. fosforawego.

I. 25,79 cm^3 roztworu, zawierającego 2,2590 g produktu w 250 cm^3, potraktowano nadmiarem H_2SO_4 i 49,94 cm^3 0,1193 n. $KMnO_4$; na odmianowanie zużyto 29,73 cm^3. 0,1012 n $(COOH)_2$. Stąd w całości znaleziono 1,174 g H_3PO_3. II. Do 10,29 cm^3 tegoż roztworu dodano 27,60 cm^3 tegoż $KMnO_4$; na odmianowanie — 20,65 cm^3 tegoż $(COOH)_2$. Stąd w całości 1,194 g H_3PO_3; średnio 1,184 g H_3PO_3.

Oznaczenie jodometryczne wykazało, iż w analizowanej mieszaninie znajdowało się tylko 0,6760 g wolnego H_3PO_3.

I. 10,29 cm^3 tego samego co wyżej roztworu potraktowano 51,58 cm^3 0,0967 n jodu; do odmianowania zużyto 37,80 cm^3 0,1142 n $Na_2S_2O_3$. Stąd w całości znajdowało

[1]) A. Rosenheim, Chem. Ztg. 36, 821 [1912].

[2]) A. Rosenheim i J. Pinsker. Z. anorg. allgem. Chem. 64, 327 [1909].

się 0,6730 g wolnego H_3PO_3. II. 10,29 cm³ potraktowano 51,50 cm³ tegoż roztworu jodu, do odmianowania użyto 37,73 cm³ tegoż $Na_2S_2O_3$. Znaleziono tym razem 0,6790 g H_3PO_3. Średnio 0,6760 g wolnego H_3PO_3.

Skoro sumaryczna ilość kwasu fosforawego, i wolnego, i związanego w kwasie podfosforowym, okazała się = 1,184 g, zaś samego wolnego = 0,6760 g, to w kwasie podfosforowym tkwiło 0,5040 g. Stąd łatwo obliczyć, iż tego kwasu w mieszaninie było 0,9956 g co stanowi 44%

Metodą, przed chwilą opisaną, podfosforan mentylu był przez nas syntezowany kilkakrotnie. Nie za każdym jednak razem ulegał on podczas ogrzewania pod zmniejszonem ciśnieniem dysocjacji na menten i *kwas podfosforowy*, iżby można było stwierdzić obecność tego kwasu po strącaniu się soli torowej. Fakt ten stanie się zrozumiały, gdy przypomnimy sobie, z jaką łatwością rozkłada się $H_4P_2O_6$ na H_3PO_3 i HPO_3.

Mamy nadzieję, że ten moment syntezy ulegnie poprawie, gdy zaczniemy operować czystemi substancjami wyjściowemi. (ob. odnośnik na str. 496).

III. *Synteza kw. podfosforowego z ortofosforanu mentylu.*

Materjał, zawierający chlorek kwasu dwumentylofosforawego — $(C_{10}H_{19}O)_2PCl$, opisany w poprzednim rozdziale, był ogrzewany na stopie Wooda pod zmniejszonem ciśnieniem z estrem zupełnym mentylowym kw. ortofosforowego, czyli z ortofosforanem mentylu — $(C_{10}H_{19}O)_3PO$, aż do całkowitego wydzielenia się mentenu. Nielotna pozostałość w kolbie (gęsty żółtawy płyn) okazała się mieszaniną, zawierającą kw. podfosforowy, co zostało stwierdzone przez strącenie podfosforanu torowego. Orstofosforan mentylu — $(C_{10}H_{19}O)_3PO$ był otrzymany przez działanie mentolanu sodowego na tlenochlorek fosforu [1]). Topił się w t. 86°. Z 7 g tego estru i 5,13 g materjału, w którym się znajdował $(C_{10}H_{19}O)_2PCl$, otrzymano 9 g destylatu i 2,2 g nielotnych kwasów (strata = 1 g). Rozkład rozpoczął się w t. łaźni 200° pod ciśnieniem 43 mm.; został ukończony w t. łaźni 170°—180° pod ciśn. 40 mm.

Nielotne kwasy były rozpuszczone w wodzie; roztwór był odsączony od resztek mentenu; poczem został zadany 40 cm³ dym. HCl i rozcieńczony do objętości 200 cm³. Po dodaniu (w roztworze wodnym) 5 g azotanu torowego strącił się biały, kłaczkowaty osad podfosforanu torowego; w warunkach tak znacznego stężenia katjonów wodorowych ani fosforyn torowy, ani ortofosforan się nie strącają. Owego podfosforanu torowego, wysuszonego do stałej wagi w 100°—110°, otrzymaliśmy 1,1 g. Skład tej soli różnił się od składu podfosforanu toro-

[1]) Roczniki Chem. 6, 82 [1926].

wego, otrzymanego przez nas poprzednio, zbliżony był bowiem raczej do $ThP_2O_6 . 3H_2O$. Widocznie indywidualizm podfosforanów torowych zależny jest od warunków, w jakich strącenie się odbywa. Rzecz wymaga jeszcze zbadania.

I. z 0,3470 g soli otrzymano 0,2060 g ThO_2. II. z 0,1762 — 0,1018 ThO_2. III. z 0,1672 — 0,0861 $Mg_2P_2O_7$. IV. z 0,1762 — 0,0908 $Mg_2P_2O_7$.

Obliczono dla $ThP_2O_6.3H_2O$: 52,24% Th; 13,97% P.

Otrzymano Th I. 52.20%; II. 51,88%. P: III. 14,32 IV. 14,64%.

A więc i tu zachodzi synteza kwasu podfosforowego, a przebieg jej można schematycznie przedstawić w sposób następujący:

$$(C_{10}H_{19}O)_2PCl + (C_{10}H_{19}O)_3PO \longrightarrow \uparrow 4C_{10}H_{18} + \uparrow C_{10}H_{19}Cl + H_4P_2O_6.$$

Streszczenie.

1. Chlorki kwasów estrowych ortofosforowych kojarzą się z solami estrowemi sodowemi kwasu fosforawego na estry kw. podfosforowego:

$$(RO)_2(O)PCl + NaOP(OR)_2 \longrightarrow NaCl + (RO)_4P_2O_2.$$

2. Podobne kojarzenie zachodzi również między chlorkami kwasów estrowych fosforawych, a solami estrowemi sodowemi, wywodzącemi się z kwasu ortofosforowego:

$$(RO)_2PCl + (NaO)OP(OR)_2 \longrightarrow NaCl + (RO)_4P_2O_2.$$

3. Przez dysocjację podfosforanu etylu otrzymujemy ester dwuetylofosforawy i kwas metafosforowy:

$$(C_2H_5O)_4P_2O_2 \longrightarrow (C_2H_5O)_2POH + HPO_3.$$

4. Przez dysocjację podfosforanu mentylu otrzymujemy sam kwas podfosforowy i menten:

$$(C_{10}H_{19}O)_4P_2O_2 \longrightarrow H_4P_2O_6 + 4C_{10}H_{18}.$$

Reakcje 2 i 4 doprowadziły po raz pierwszy do syntezy kwasu podfosforowego.

Praca niniejsza była referowana w dniu 26 maja 1928 r. w Pradze na VI Czeskosłowackim Zjeździe nauk ścisłych. Streszczenie jej było zaprotokółowane w Dzienniku Zjazdu.

Poznań. Zakład Chemji
Nieorganicznej Uniwersytetu.

R é s u m é.

1. On peut obtenir les éthers sels hypophosphoriques par l'action des chlorures des diéthyl-orthophosphates sur les sels de soude des diéthyl-phosphites:

$$(RO)_2 (O) PCl + NaOP (OR)_2 \longrightarrow NaCl + (RO)_4 P_2O_2.$$

2. On obtient le même produit par l'action des chlorures des diéthyl-phosphites sur les sels de soude des diéthyl-orthophosphates.

$$(RO)_2 PCl + (NaO) OP (OR)_2 \longrightarrow NaCl + (RO)_4 P_2O_2.$$

3. On obtient l'éther-sel diéthylphosphoreux et l'acide metaphosphorique par la dissociation de l'hypophosphate d'éthyle.

$$(C_2H_5O)_4 P_2O_2 \longrightarrow (C_2H_5O)_2 POH + HPO_3.$$

4. La dissociation de hypophosphate de menthyle conduit à la formation l'acide hypophosphorique et de menthène.

$$(C_{10}H_{19}O)_4 P_2O_2 \longrightarrow H_4P_2O_6 + 4C_{10}H_{18}.$$

5. Les réactions 2 et 4 représentent le premier cas de la synthèse de l'acide hypophosphorique.

Institut de Chimie Minérale
de l'Université de Poznań.

STANISŁAW KAZIMIERZ KON.

Badania ilościowe nad fotochemją witaminy D.

Etudes quantitatives sur la photochimie de la vitamine D.

(Otrzymano 6.IX.28).

Oddawna wiadomem było, że tran jest doskonałym środkiem przeciwko krzywicy; choroba ta zaliczana jest obecnie do tak zwanych awitaminoz, a w świetle teorji witaminowej opisana własność tranu tłumaczy się obecnością w nim witaminy D-przeciwkrzywicowej. Wiadomem było również, że i światło słoneczne działa leczniczo na krzywicę, a w 1919 r. lekarz niemiecki Huldschinsky (1) wykazał, że szczególnie czynne są promienie nadfiołkowe lampy rtęciowej. Spostrzeżenie to było przez lat kilka zagadką dla badaczy, którzy nie mogli zrozumieć dlaczego ten sam wynik daje się osiągnąć tak różnemi sposobami. Nowe światło na to zagadnienie rzuciły w 1924 roku jednoczesne i niezależne badania Steenbock'a (2) i Hess'a (3) w Ameryce. Przekonali się oni, że nietylko bezpośrednie naświetlanie promieniami nadfiołkowemi zwierząt doświadczalnych, chorych na krzywicę leczy tę chorobę, ale że i ten sam skutek daje się osiągnąć przez naświetlanie podawanego im pożywienia. Dalsze badania wykazały, że substancja czynna przechodzi do wyciągu eterowego pokarmów i że nie ulega zmydleniu. Spostrzeżenia te skierowały uwagę biologów i chemików na grupę związków chemicznych, zwanych sterolami. Wkrótce Hess i Weinstock (4), Steenbock, Black, Nelson, Nelson i Hoppert (5), a nieco później Rosenheim i Webster (6) znaleźli, że chemicznie czysty cholesterol nabiera pod wpływem promieni nadfiołkowych w wybitnym stopniu własności przeciwkrzywicowych. Jeden miligram naświetlonego cholesterolu wystarcza, aby wyleczyć szczura z krzywicy doświadczalnej. Cholesterol uznano za substancję macierzystą witaminy przeciwkrzywicowej (witaminy D). W tym samym już jednak roku Schlutz i Morse (7), zbadawszy widmo absorbcyjne choleste-

rolu, wyrazili przypuszczenie, że własność ta cholesterolu spowodowana być może obecnością w nim znikomych ilości innego, niezwykle czynnego związku. Taki sam pogląd wypowiedział wkrótce Pohl (8). Według niego cholesterol sam nie pochłania promieni nadfiołkowych, a linje absorbcyjne, występujące w jego widmie, spowodowane są obecnością obcego „barwnika". Heilbrom, Kamm i Morton (9) przeprowadzili krystalizację cząstkową cholesterolu i przekonali się, że daje się on rozdzielić na frakcje o odmiennem widmie absorbcyjnem, lecz identycznych własnościach chemicznych. Rosenheim i Webster (10) spostrzegli że cholesterol, oczyszczony przez gotowanie z węglem zwierzęcym, lub też przeprowadzony przez cykl zmian chemicznych, a mianowicie przyłączenie 2 atomów bromu i następną redukcję pochodnej bromowej z powrotem do cholesterolu, traci zdolność nabierania własności przeciwkrzywicowych po naświetlaniu promieniami nadfiołkowemi. Badacze ci przypisują tę zmianę usunięciu czynnego zanieczyszczenia cholesterolu, nazwanego przez nich prowitaminą D. Windaus, współpracując z Rosenheimem (10), Hessem (11) i Pohlem (12), wykazał wkrótce, że ergosterol, potrójnie nienasycony sterol roślin niższych, jest właśnie tem zanieczyszczeniem cholesterolu — prowitaminą D. Przekonano się, że 1/10000 (jedna dziesięciotysięczna) miligrama ergosterolu, naświetlonego promieniami lampy rtęciowej, wystarcza, aby wyleczyć szczura z krzywicy. Widmo absorbcyjne ergosterolu jest identyczne z widmem absorbcyjnem zwykłego cholesterolu, jest tylko około 6000 razy silniejsze (liczba ta waha się w zależności od źródła i sposobu przygotowania cholesterolu). Cholesterol oczyszczony chemicznie jest przezroczysty dla promieni nadfiołkowych. Widmo absorbcyjne ergosterolu leży w granicach 240—302 milimikronów i posiada 3 wyraźne linje: 293, 280 i 270 mμ. oraz jedną słabszą: 260 mμ. (Bills, Honeywell i Mc Nair (13).

Niezwykle ciekawe te spostrzeżenia wykazały dowodnie, że „chemicznie czysty" cholesterol, otrzymany z mózgu, rdzenia, lub kamieni żółciowych, zawiera zawsze domieszkę ergosterolu w ilości około 1,60%. Oba te sterole tworzą (według Windausa i Hessa (11) kryształy mieszane i przez krystalizację rozdzielić się całkowicie nie dadzą. Przez długi czas sądzono, że ergosterol występuje wyłącznie w roślinach niższych (sporysz, drożdże), teraz jednak wiadomo, że jest on stałym towarzyszem bardziej nasyconych steroli, występujących w roślinach wyższych i zwierzętach. Küster (14) wydzielił ostatnio przeszło 0,2 grama ergosterolu z 18 litrów krwi wołowej.

Znakomita większość badaczy jest obecnie zdania, że ergosterol jest substancją macierzystą witaminy D i że jest on jedynym związkiem chmicznym, nabierającym po naświetleniu promieniami nadfiołkowemi, własności leczniczych przeciwkrzywicowych. Bills, Honeywell i Mc

Nacair (13), oraz Jendrassik i Kemenyffi (15) nie podzielają jednak tego poglądu. Pierwsi sądzą, że cholesterol, nawet po oczyszczeniu chemicznem, nadal zachowuje zdolność tworzenia substancji przeciwkrzywicowej, drudzy przyjmują istnienie równowagi chemicznej między cholesterolem i prowitaminą D.

Przed przystąpieniem do badań ilościowych nad fotochemją powstania witaminy D z ergosterolu, opisanych w dalszej części niniejszej pracy, uznałem za wskazane poddać sprawdzeniu dane doświadczalne tych autorów.

Bills i współpracownicy w badaniach swych posługiwali się cholesterolem, oczyszczonym przez dwukrotne bromowanie w pracowni Windausa, oraz cholesterolem, bromowanym trzykrotnie w ich pracowni, jak również cholesterolem, oczyszczonym przez trzykrotne, ośmiogodzinne gotowanie z chłodnicą zwrotną z węglem zwierzęcym Mercka, w roztworze alkoholowym. Tak oczyszczone praparaty wystawiali oni w cienkich warstwach na przeciąg 15 minut na działanie lampy rtęciowej, poczem badali na szczurach ich własności przeciwkrzywicowe.

Wszystkie preparaty, niezależnie od sposobu otrzymania, okazały się pod tym względem 30 razy słabsze, niż cholesterol wyjściowy. Badanie spektroskopowe oczyszczonych preparatów (zdjęcia robione były przez 20 centymetrową warstwę 15% roztworu eterowego) wykazało obecność 3 linij absorbcyjnych, identycznych ze znanemi linjami ergosterolu (293, 280 i 270 mμ) tylko 150 razy słabszych, niż w cholesterolu wyjściowym, oraz 2 nowych linij: 304 i 315 mμ. Ponieważ nasilenie linji ergosterolu osłabło 150 razy, podczas gdy czynność przeciwkrzywicowa zmniejszyła się tylko 30 razy, Bills i współpracownicy wnioskują stąd, że ergosterol nie jest jedyną prowitaminą D, i sądzą, że nowe linje 304 i 315 mμ związane są z czynnością przeciwkrzywicową, pozostałą po zabiegach chemicznych.

Powtarzając doświadczenia tych badaczy przygotowałem następujące preparaty: 1) cholesterol, gotowany pod chłodnicą zwrotną 3-krotnie po 8 godzin z trzema zmianami węgla „Norite" (20 g cholesterolu, 4 g „Norite", 200 cm^3 95° alkoholu); 2) cholesterol, gotowany z węglem zwierzęcym Mercka (ilość i czas ten sam, co i dla pierwszego preparatu). 3) Cholesterol, poddany dwukrotnemu bromowaniu, według przepisu Bills'a, Honeywell'a i Mc Nair (13). Wszystkie te preparaty były następnie krystalizowane tak, jak to podają ci autorzy, a po naświetleniu w roztworze eterowym promieniami lampy rtęciowej (1 godzina, w odległości 50 cm) badane były na szczurach w próbie leczniczej i ochronnej.

Próba lecznicza: stosowałem tak zwany „line test" Mc Collum'a, Simmonds, Shipley'a i Park'a (16). Młode szczury, ważące 55—65 g trzymane były w ciągu 3 — 4 tygodni na djecie krzywicowej Nr. 2965

Steenbock'a i Black'a (17), póki charakterystyczny, kołyszący się chód, oraz przerost stawu kiściowego nie znamionowały ciężkiej krzywicy. Szczury umieszczano w oddzielnych klatkach. Badane preparaty rozpuszczano w eterze i roztwór odparowywano na 50 gramach djety Nr. 2965 oddzielnie dla każdego szczura. Doświadczenie właściwe trwało 10 dni. Szczur zwykle zjadał swoją porcję (50 g) w ciągu 5 — 6 dni; otrzymywał on w następstwie aż do końca doświadczenia zwykłą djetę Nr. 2965.

Po upływie 10 dni szczury zabijano eterem, wyjmowano kość promieniową i kość łokciową, i umieszczano je na przeciąg 24 godzin w 4% roztworze formaldehydu, poczem przepoławiano je skalpelem i wystawiano na działanie promieni lampy elektrycznej w 1,5% roztworze azotanu srebra. Odkładanie się metalicznego srebra w nasadach kości w miejscach, gdzie nastąpiło zwapnienie tkanki kostnej, pozwalało sądzić o wartości przeciwkrzywicowej badanego preparatu.

Próba ochronna: Roztwór eterowy badanego preparatu odparowywano na djecie Nr. 2965 i tak przygotowane pożywienie podawano w ciągu 5 tygodni młodym szczurom, ważącym początkowo 55 — 65 gramów. Po upływie 5 tygodni szczury zabijano eterem, wyjmowano kość biodrową i kość ramieniową, po starannem oczyszczeniu z mięśni ekstrahowano je alkoholem 96 godzin w przyrządzie Soxhleta, suszono do stałej wagi i oznaczano zawartość popiołu; pozatem robiono również i „line test", używając w tym celu tych samych kości, co i w próbie leczniczej. Kształt żeber brany był pod uwagę w ocenianiu stopnia krzywicy.

Ilość podawanego szczurom cholesterolu była taka sama, jak i w doświadczeniach Bills'a i współpracowników, wynosiła 0,3% pożywienia. Stanowiło to 150 miligramów w próbach leczniczych.

Brak miejsca nie pozwala na podanie tu szczegółowych tablic z wynikami; naogół potwierdziły one w zupełności doświadczenia Bills'a, okazało się mianowicie, że, pomimo oczyszczenia drogą chemiczną, wszystkie preparaty cholesterolu zachowały do pewnego stopnia zdolność nabierania własności przeciwkrzywicowych; zdolność ta jednak została znacznie osłabiona z wyjątkiem preparatu, gotowanego z węglem „Norite", gdyż nawet stosunkowo bardzo wysoka dawka 0,3% nie wystarczyła, aby wywołać zupełne wyleczenie lub zupełną ochronę. Wyniki moje różniły się pod jednym względem od wyników Bills'a i współpracowników: czynność oczyszczonych preparatów wahała się w zależności od sposobu oczyszczania cholesterolu; cholesterol otrzymany przez podwójne bromowanie posiadał ją w mniejszym stopniu, niż cholesterol gotowany z węglem zwierzęcym Mercka. Okazało się również, że będący w mojem posiadaniu węgiel „Norite" nie nadawał się zupełnie do tego celu.

Ostatnio Heilbron, Morton i Sexton (18) wyrazili przypuszczenie, że linje absorbcyjne 304 i 315 mμ, występujące w widmie

specjalnie oczyszczonego cholesterolu Bills'a, mogą należeć do cholesterylenu, powstałego z cholesterolu podczas oczyszczania. Cholesterylen posiada te same właśnie linje absorbcyjne, jest on jednak przed i po naświetleniu zupełnie nieczynny. Wskazywałoby to na możliwość wytłumaczenia wyników Bills'a i współpracowników w sposób odmienny, niż to czynią ci badacze. Jak wiadomo, widmo absorbcyjne ich specjalnie oczyszczonego cholesterolu zawierało jeszcze linje charakterystyczne dla ergosterolu, a brak proporcjonalności między danemi spektroskopowemi i biologicznemi cholesterolu surowego i oczyszczonego mogł być spowodowany obecnością produktów utlenienia cholesterolu, biologicznie nieczynnych, lecz pochłaniających promienie nadfiołkowe i osłabiających przez to względne natężenie linij absorbcyjnych ergosterolu. Znalezione przezemnie wahania czynności pozostałej po oczyszczeniu cholesterolu przemawiają na korzyść tego przypuszczenia. Celem sprawdzenia jego słuszności poddałem cholesterol jeszcze staranniejszemu oczyszczeniu, niż to uczynili Bills, Honeywell i Mc Nair. 25 gramów handlowego cholesterolu, rozpuszczonego w 437 cm^3 wrzącego acetonu zadałem 1,25 grama sproszkowanego nadmanganjanu potasowego i gotowałem godzinę pod chłodnicą zwrotną. Po odsączeniu utworzonego dwutlenku manganu i dodaniu świeżego nadmanganjanu znów gotowałem godzinę. Zabieg ten powtórzyłem 5 razy. Ostatni przesącz, po ostrożnem zadaniu wodą, aż do zmętnienia, był oziębiony do 0° C, wydzielone kryształy odsączone na sączku Büchnera, starannie przemyte alkoholem, rozpuszczone w gorącym alkoholu; otrzymany roztwór został przesączony przez twardą bibułę, ogrzany do wrzenia, zadany wodą i oziębiony. Wydajność: 11,5 grama śnieżnobiałego, pięknie krystalicznego cholesterolu, o punkcie topliwości 147° C (niepoprawiony) Preparat ten, naświetlony jak uprzednio, i badany w próbie leczniczej i ochronnej dał wyniki zupełnie ujemne. Spektrogram, zdjęty przez 20 cm warstwę 10% roztworu w eterze wykazał bardzo silną absorbcję ogólną poniżej 290 mμ. Absorbcja ta spowodowana była bezwątpienia przez rozmaite produkty utlenienia choresterolu, biologicznie nieczynne. Potwierdza to przypuszczenie Heilbron'a i współpracowników. Wydaje się jasne, że ergosterol, pozostały po bromowaniu, lub gotowaniu z węglem, był powodem czynności oczyszczonych preparatów w doświadczeniach Bills'a, Honeywell i Mc Nair'a, lub moich. Należy przyznać, że odporność ergosterolu na czynniki utleniające jest w obecności cholesterolu zadziwiająca; być może, że zjawisko to da się wytłumaczyć istnieniem kryształów mieszanych.

Zbadałem również opisane uprzednio przez Bills'a (19), oraz Bills'a i Mc Donald'a (20) katalityczne tworzenie się z cholesterolu substancji o własnościach przeciwkrzywicowych. Badacze ci donieśli mia-

nowicie, że smoła, powstała z cholesterolu pod wpływem gotowania z „florydyną“ [1]) w czterochlorku węgla, leczy krzywicę doświadczalną. Substancja ta została przygotowana według przepisu Bills'a. (1 część cholesterolu, 5 części „florydyny“, 30 części czterochlorku węgla gotowane 5 godzin pod chłodnicą zwrotną; po odsączeniu „florydyna“ ekstrahowana eterem i acetonem, przesącz i wyciągi odparowane na djecie Nr. 2965 w stosunku ½ grama cholesterolu na 100 gramów djety). Próba lecznicza dała wyniki bardzo nierówne — częściowo ujemne, częściowo zaś silnie dodatnie. Wyniki próby ochronnej również były zastanawiające: wzrost szczurów został prawie zupełnie powstrzymany, choć ilość spożytego jedzenia była wystarczająca; kości jednak były zupełnie normalne, zawartość popiołu i badanie histologiczne wykluczało krzywicę. Najprawdopodobniej otrzymana smoła jest trująca, w każdym razie nie jest ona identyczna z witaminą D. Smoła, otrzymana w podobny sposób z ergosterolu i włączona do djety Nr. 2965 w stosunku 5 miligramów na 100 gramów okazała się zupełnie nieczynna.

Przekonawszy się w ten sposób, że witaminę D otrzymać można obecnie jedynie przez działanie promieni nadfiołkowych na ergosterol, przystąpiłem do badań ilościowych nad fotochemją tej reakcji.

Pierwsze badania ilościowe nad działaniem promieni nadfiołkowych na cholesterol, a właściwie na zawarty w nim ergosterol, ogłoszone zostały z tych samych pracowni, w których wykonałem niniejszą pracę (Fosbinder, Daniels i Steenbock 21). Metodyka naogół pozostała ta sama, jednak, uczynione w międzyczasie udoskonalenia aparatury, oraz użycie czystej prowitaminy D zamiast „cholesterolu“ pozwalają przypuszczać, że wyniki moje są dokładniejsze.

Oznaczenie wydajności reakcji: Energja promienista + ergosterol → → witamina D, dla poszczególnych fal światła nadfiołkowego.

Metodyka.

Źródło światła stanowiła włoskowata lampa rtęciowa chłodzona wodą, zrobiona w pracowni chemji fizycznej. Szczegóły budowy tej lampy ogłoszone będą oddzielnie. Natężenie poszczególnych linji widma było 10 razy większe, niż daje się to osiągnąć zapomocą zwykłych kupnych lamp rtęciowych. Światło ulegało rozszczepieniu w monochromatorze kwarcowym Hilgera. Natężenie mierzono próżniowem ogniwem termoelektrycznem Coblenz'a, połączonem z galwanometrem Leeds'a i Northrup'a. Przyrządy te wycechowane były w jednostkach absolutnych energji zapomocą lampy wzorcowej amerykańskiego Bureau of Standards (lampa, o włóknie węglowem, Nr. C 40). W warunkach doświadczenia promie-

[1]) Minerał z Północnej Florydy, posiadającej wybitne własności katalityczne.

niowanie lampy wzorcowej, wynoszące, po uwzględnieniu poprawki na okienko fluorytowe ogniwa, $56{,}5 . 10^{-8}$ watów na milimetr kwadratowy, wywoływało odchylenie galwanometru równe 13 milimetrom. Wewnątrz monochromatora, bezpośrednio przed ogniwem termoelektrycznem umieszczone było prostopadłościenne naczyńko kwarcowe. Naczyńko to składało się z 2 przedziałów, każdy o długości 19 mm., szerokości 1.5 mm. i wysokości 17 mm.; mogło się ono ślizgać w kierunku prostopadłym do biegu promieni w ten sposób, że światło, przed dojściem do ogniwa termoelektrycznego, przebiegało bądź to przez jeden przedział, zawierający badany roztwór ergosterolu, bądź też przez drugi, zawierający czysty rozczynnik. Dzięki temu urządzeniu unikało się błędów, powodowanych przez odbicie światła od ścian naczynia i przez absorbcję własną rozczynnika, pozwalało ono mierzyć bezpośrednio ilość pochłoniętej energji promienistej. Ergosterol, użyty do badań, otrzymany był z drożdży w sposób podobny do opisanego przez Windau'a i Grosskopf'a (22); był on następnie oczyszczony przez acetylowanie, wielokrotne przekrystalizowanie otrzymanego octanu z bezwodnego kwasu octowego, zmydlenie i wielokrotną krystalizację z absolutnego alkoholu.

Produkt końcowy był śnieżno-biały, pięknie krystaliczny i miał p. t. 163° (niepoprawiony). Ze względu na szybki rozkład pod wpływem światła i tlenu powietrza, przechowywany był w eksykatorze próżniowym z ciemnego szkła w atmosferze azotu pod ciśnieniem 2 mm. rtęci.

Ergosterol naświetlany był w roztworze, lub też w stanie stałym. W pierwszym przypadku rozpuszczany był w optycznie czystym alkoholu absolutnym w stężeniu 1/25% i 1/1250% i umieszczany w opisanem uprzednio naczyńku kwarcowem. W drugim—kryształy umieszczano na płytce szklanej, w ramce z blachy miedzianej, ubijano szczelnie i spajano przez dodanie niewielkiej ilości eteru, który szybko wyparowywał. Celem naświetlenia usuwano ogniwo termoelektryczne, a na jego miejscu ustawiano płytkę z ergosterolem. Usuwano również, oczywiście, i naczyńko kwarcowe. Natężenie światła, padającego na ergosterol obliczano, mierząc natężenie bezpośrednio przed i po naświetleniu i biorąc średnią; wahania były nieznaczne. W tem urządzeniu, rzecz prosta, niepodobna było mierzyć ilości absorbowanego przez ergosterol światła. Wzgląd ten, jak również dość znaczna powierzchnia ramki miedzianej, wynosząca 70 mm., powodował konieczność używania ogromnego nadmiaru kryształów ergosterolu — 25 miligramów. Gdy używać mniejszej ilości, często po dodaniu eteru powstają spękania, przepuszczające światło. W roztworze można stosować bez porównania mniejsze ilości ergosterolu, zwłaszcza, że wtedy ilość pochłoniętego światła jest mierzona bezpośrednio. Ilość płynu w jednym przedziale naczyńka kwarcowego wynosiła około

400 mm^3, co odpowiada 0,16 miligrama ergosterolu dla bardziej stężonego roztworu, a 0,0032 miligrama dla rozcieńczonego roztworu.

Względna ilość wytworzonej witaminy D mierzona była na szczurach zapomocą opisanej uprzednio próby leczniczej. Wyniki określano jako ujemne, dodatnie i silnie dodatnie, zależnie od ilości odłożonego wapnia. Powstanie conajmniej zarysu „linji" czyli cienkiego pasma zwapniałej tkanki kostnej było warunkiem uznania próby za dodatnią. Jeżeli dwa kolejne pomiary, należące do jednej serji, wykazywały ten sam, najniższy stopień zwapnienia, tylko pomiar, w którym zużyto więcej energji, uznawany był za dodatni.

Należy podkreślić, że choć z obecnie znanych metod jedynie metoda biologiczna jest dostatecznie czuła, aby wykazać niesłychanie drobne ilości witaminy D, wytworzone i badane w opisanych tu doświadczeniach, to jednak użycie jej zmniejsza dokładność pomiarów, gdyż wprowadza do nich nową zmienną — różnice biologiczne w odpowiadaniu zwierząt doświadczalnych na bodźce zewnętrzne. Z drugiej strony, szczury, któremi się w tych badaniach posługiwałem, pochodziły z kolonji czystego chowu, utrzymywanej w ciągu długiego szeregu pokoleń w możliwie jednakowych warunkach odżywiania i otoczenia; były one tak dalece „standaryzowane", jak to obecnie daje się osiągnąć.

Wyniki pomiarów podane są w 5-ciu tablicach, umieszczonych poniżej.

Sposób obliczania ilości pochłoniętej energji najlepiej objaśniony będzie na przykładzie. W pomiarze ósmym, tablica II, odchylenie galwanometru wynosiło $8\frac{1}{2}$ milimetra dla rozczynnika, a $3\frac{1}{2}$ milimetra dla roztworu; różnica: $8\frac{1}{2}-3\frac{1}{2}$, czyli 5 milimetrów (*a*) jest miarą energji, zaabsorbowanej przez ergosterol w roztworze; wynosi ona $\frac{8\frac{1}{2}-3\frac{1}{2}}{8\frac{1}{2}} . 100$, czyli 59% całkowitej energji. Promieniowanie lampy wzorcowej C 40, wynoszące w warunkach, przepisanych przez Bureau of Standards $56{,}5 . 10^{-8}$ watów na milimetr kwadratowy, czyli 5,65 ergów na sekundę, na milimetr kwadratowy, wywoływało odchylenie galwanometru o 13 milimetrów (*b*). Powierzchnia szczeliny monochromatora, znajdującej się bezpośrednio przed ogniwem termoelektrycznem, wynosiła 16,3 mm^2. (*c*). Naświetlanie trwało 30 sekund (*t*). Stąd ilość pochłoniętej energji, obliczona w ergach, wynosi:

$$E = (a/b) . ct . 5{,}65 \text{ ergów} = (5/13) . 16{,}3 . 30 . 5{,}65 = 1063 \text{ ergi.}$$

Zgodnie z teorją kwantów, $E = nh\nu$, gdzie n = ilości kwantów, h = stałej Planck'a, wynoszącej $6{,}54 . 10^{-27}$ erg. sec., a ν = częstości fali. Dla fali, o długości 265 milimikronów, ν wynosi: $(3 . 10^{10}$ cm/sec) $(2{,}65 . 10^{-5}$ cm) $= 1{,}13 . 10^{15}$ sec^{-1}.

Stąd: $n = E/(h\nu = 1063$ ergi) $(6{,}54 . 10^{-27}$ erg sekund $. 1{,}13 . 10^{15}$ $sec^{-1}) = 14{,}5 . 10^{13}$ kwantów.

Tablica I.

Stały ergosterol.

substancja badana	fala w mμ.	czas sek.	odchylenie galwanom. rozczynnik	odchylenie galwanom. roztwór.	odchylenie galwanom. ergosterol	energja pochł. ergi	energja pochł. kwanty	wynik próby biologicznej
Stały ergosterol 25 mg.	265	3	—	—	11	234	$3{,}2.10^{13}$	Ujemny
„	„	6	—	—	10	425	$5{,}9.10^{13}$	„
„	„	10	—	—	$10\frac{1}{2}$	744	$10{,}3.10^{13}$	Dodatni
„	„	10	—	—	16	1134	$15{,}8.10^{13}$	S.Dodatni
„	„	20	—	—	16	2268	$31{,}6.10^{13}$	„ „
„	„	40	—	—	16	4536	$63{,}2.10^{13}$	„ „
„	„	60	—	—	16	6804	$94{,}8.10^{13}$	„ „
„	„	90	—	—	16	10205	$142{,}2.10^{13}$	„ „
„	280	6	—	—	$6\frac{1}{2}$	276	$3{,}9.10^{13}$	Ujemny
„	„	22	—	—	$4\frac{1}{2}$	701	$10{,}0.10^{13}$	Dodatni
„	„	35	—	—	5	1240	$17{,}7.10^{13}$	„
„	„	30	—	—	$7\frac{1}{2}$	1594	$22{,}8.10^{13}$	S. „
„	„	60	—	—	$7\frac{1}{2}$	3188	$45{,}6.10^{13}$	„ „
„	„	120	—	—	$7\frac{1}{2}$	6376	$91{,}2.10^{13}$	„ „

Tablica II.

Roztwory alkoholowe ergosterolu.

Roztwór alkoholowy 1/25%	256	15	$6\frac{1}{2}$	0	$6\frac{1}{2}$	691	$9{,}0.10^{13}$	Dodatni
„	„	10	10	0	10	709	$9{,}2.10^{13}$	„
„	„	22	$6\frac{1}{2}$	0	$6\frac{1}{2}$	1013	$13{,}2.10^{13}$	„
„	„	30	$6\frac{1}{2}$	0	$6\frac{1}{2}$	1382	$18{,}0.10^{13}$	S. „
„	„	30	10	0	10	2126	$27{,}7.10^{13}$	„ „
„	„	60	10	0	10	4252	$55{,}4.10^{13}$	„ „
„	„	120	10	0	10	8504	$110{,}8.10^{13}$	„ „
Roztwór alkoholowy 1/1250%	265	30	$8\frac{1}{2}$	$3\frac{1}{2}$	5	1063	$14{,}5.10^{13}$	Dodatni
„	„	120	$8\frac{1}{2}$	$3\frac{1}{2}$	5	4252	$58{,}0.10^{13}$	S. „
„	„	600	$8\frac{1}{2}$	$3\frac{1}{2}$	5	21260	$290{,}0.10^{13}$	„ „
Roztwór alkoholowy 1/25%	„	30	$8\frac{1}{2}$	0	$8\frac{1}{2}$	1807	$25{,}1.10^{13}$	Dodatni
„	„	120	$8\frac{1}{2}$	0	$8\frac{1}{2}$	5228	$100{,}4.10^{13}$	S. „
„	„	475	$8\frac{1}{2}$	0	$8\frac{1}{2}$	28610	$397{,}7.10^{13}$	„ „

Substancja badana	fala w mμ	czas sek.	odchylenie galwanom. rozczynnik	odchylenie galwanom. roztwór	odchylenie galwanom. ergosterol	energja pochł. ergi	energja pochł. kwanty	wynik próby biologicznej
Roztwór alkoholowy								
1/1250%	280	30	5	2½	2½	531	$7{,}6.10^{13}$	Ujemny
„	„	120	4½	2	2½	2124	$30{,}4.10^{13}$	Dodatni
„	„	600	5	2½	2½	10620	$157{,}0.10^{13}$	S. „
Roztwór alkoholowy								
1/25%	„	30	5	0	5	1062	$15{,}1.10^{13}$	Dodatni
„	„	120	5	0	5	4248	$60{,}4.10^{13}$	S. „
„	„	600	5	0	5	21240	$302{,}0.10^{13}$	„ „
Roztwór alkoholowy								
1/25%	293	20	4	0	4	567	$8{,}5.10^{13}$	Ujemny
„	„	30	5	0	5	1063	$15{,}8.10^{13}$	Dodatni
„	„	60	3½	0	3½	1488	$23{,}7.10^{13}$	„
„	„	40	6½	0	6½	1842	$27{,}5.10^{13}$	S. „
„	„	65	5	0	5	2303	$34{,}4.10^{13}$	„
„	„	120	3½	0	3½	2976	$44{,}4.10^{13}$	S. „
„	„	300	3½	0	3½	7440	$111{,}1.10^{13}$	„

Tablica III.

Octan ergosterylu.

Roztwór alkoholowy octanu erg.								
1/25%	265	10	6½	0	6½	461	$6{,}4.10^{13}$	Ujemny
„	„	20	6½	0	6½	922	$12{,}8.10^{13}$	„
„	„	30	6½	0	6½	1382	$19{,}2.10^{13}$	S. Dodat.
„	„	45	6	0	6	1913	$26{,}6.10^{13}$	„
„	„	60	7	0	7	2976	$41{,}4\ 10^{13}$	S. „
„	„	90	6	0	6	3827	$53{,}2.10^{13}$	„ „
„	„	120	7	0	7	5952	$82{,}7.10^{13}$	„ „
„	„	240	6	0	6	10200	$141{,}8.1\ )^{13}$	„ „

Tablica IV.

Naświetlanie przerywane.

Roztwór alkoholowy ergosterolu								
1/25%	265	6	7	0	7	298	$4{,}1\ .\ 10^{13}$	Ujemny
„	„	12	7½	0	7½	638	$8{,}9\ .\ 10^{13}$	„
„	„	15	7	0	7	744	$10{,}3\ .\ 10^{13}$	Dodat.
„	„	18	9	0	9	1148	$15{,}9\ .\ 10^{13}$	„
„	„	24	8	0	8	1361	$19{,}3\ .\ 10^{13}$	„
„	„	30	7½	0	7½	1594	$22{,}1\ .\ 10^{13}$	S. „
„	„	50	5	0	5	1770	$24{,}6\ .\ 10^{13}$	„ „
„	„	36	7	0	7	1786	$24{,}8\ .\ 10^{13}$	„ „

Tablica V.

Doświadczenia ze zwężoną szczeliną monochromatora.

Substancja badana	fala w mμ	czas. sek.	odchylenie galwanom. rozczynnik	odchylenie galwanom. roztwór	odchylenie galwanom. ergosterol	energja pochł. ergi	energja pochł. kwanty	wynik próby biologicznej
Roztwór alkoholowy ergosterolu 1/25%	265	30	$2\frac{1}{2}$	0	$2\frac{1}{2}$	531	$7{,}4 \cdot 10^{13}$	Ujemny
„	„	50	2	0	2	709	$9{,}8 \cdot 10^{13}$	„
„	„	100	2	0	0	1418	$19{,}6 \cdot 10^{13}$	Dodatni

Jak widać, wartość progowa aktywacji ergosterolu leży pomiędzy 700 — 1000 ergów ($10 \cdot 10^{13}$ — $14 \cdot 10^{13}$ kwantów) dla wszystkich fal badanych. Nieznaczna różnica na korzyść fali 256 mμ w porównaniu z falą 293 nie przekracza granic błędu doświadczenia. Powstawanie więc witaminy D z ergosterolu pod wpływem promieni nadfiołkowych jest niezależne od długości fali w obrębie 256 — 293 mμ, czyli na całym prawie obszarze absorbcji selektywnej ergosterolu, a zależy tylko od ilości pochłoniętej energji. Jest ono również niezależne od stanu, w jakim ergosterol zostaje naświetlony, gdyż ta sama ilość energji jest konieczna dla kryształów ergosterolu, dla stężonego roztworu, pochłaniającego wszystkie padające nań promienie i, wreszcie dla roztworu rozcieńczonego, pochłaniającego tylko 60% promieniowania.

Badania, przeprowadzone z octanem ergosterylu (p. t. 177° niepoprawiony) wykazały, że wartość progowa dla tego związku jest ta sama, co dla ergosterolu. Dowodzi to, że grupa hydroksylowa ergosterolu nie gra roli w procesie tworzenia się witaminy D i potwierdza ilościowo zdanie Rosenheim'a i Webster'a (23) oraz Windaus'a i Holtz'a (24).

Jak wiadomo, światło, otrzymane zapomocą monochromatora, nie jest ściśle jednobarwne, a główna fala zawiera zawsze domieszkę fal innych. Celem sprawdzenia, czy użycie możliwie dokładnie jednobarwnego światła podniesie wydajność witaminy *D*, zmniejszyłem szczelinę monochromatora, znajdującą się pomiędzy pryzmatem, a naczyńkiem kwarcowem do 1,11 jej zwykłej szerokości. Zmniejszyło to $3\frac{1}{2}$ raza natężenie światła dla fali 265 mμ, lecz nie zmieniło wydajności (tablica V.).

Naświetlałem również ergosterol światłem przerywanem. Było mianowicie możliwe, że jeżeli reakcja ergosterol + energja promienista → witamina D, lub też jedna z jej faz przebiega powoli, wydajność zostanie w ten sposób zmieniona. Światło, o długości fali 265 mμ rzucane było zapomocą migawki aparatu fotograficznego na 1,25% alkoholowy roztwór

ergosterolu w przeciągu jednej sekundy, w przerwach 5-cio sekundowych. Wydajność nie uległa zmianie (tablica IV.).

Wartość progowa aktywacji ergosterolu, podana w niniejszej pracy, jest wyższa, niż znaleziona uprzednio przez Fosbinder'a, Daniels'a i Steenbock'a (21) dla „cholesterolu". (Według badaczy tych 234 ergi wystarczały, aby wytworzyć ze zwykłego—zawierającego ergosterol—cholesterolu dającą się biologicznie wykryć ilość witaminy D). Jak już zaznaczyłem, dane obecne należy uważać za dokładniejsze, i różnica ta nie powinna nasuwać przypuszczenia, jakoby cholesterol zawdzięczał zdolność nabywania własności przeciwkrzywicowych nie obecności ergosterolu, a innego związku, o większej wydajności. Przeprowadziłem długi szereg pomiarów, naświetlając rozmaite preparaty cholesterolu. Brak miejsca nie pozwala na podanie wszystkich tablic; wystarczy stwierdzić, że w żadnym przypadku nie znalazłem niższej wartości progowej, niż dla ergosterolu, a tylko dla jednego preparatu, wielokrotnie przekrystalizowanego i przechowywanego na lodzie we flaszce z ciemnego szkła, znalazłem wartość bardzo zbliżoną do wartości, otrzymanych dla ergosterolu, mianowicie 1400 ergów dla fali 265 mμ (naświetlane w stanie stałym). Inne preparaty dały wartości niższe; zwłaszcza ciekawe są pod tym względem pomiary, dokonane z preparatem V-1-24, użytym uprzednio przez Fosbinder'a, Daniels'a i Steenbock'a. Był on przechowywany od 1925 roku w temperaturze pokojowej. Dla fali 265 mμ 1500 ergów dało wynik ujemny, a 5000 — silnie dodatni. Wyników tych należało logicznie oczekiwać: trudno jest bardzo oswobodzić zupełnie cholesterol od śladów produktów utlenienia, pochłaniających promienie nadfiołkowe, lecz biologicznie nieczynnych; zmniejszają one oczywiście wydajność. Cholesterol działa tu tylko jako rozczynnik dla ergosterolu; trudno jest rozczynnik ten otrzymać i utrzymać w stanie optycznie czystym.

Naświetlałem również oczyszczone chemicznie preparaty cholesterolu, opisane w pierwszej części tej pracy, w nadziei, że uda się w ten sposób zbadać ilościowo różnice w resztkowej zawartości ergosterolu. Nadzieje te zawiodły, gdyż największa ilość energji promienistej, rzuconej na te preparaty, wynosząca 200.000 ergów, okazała się niewystarczająca, aby którykolwiek z nich aktywować.

Ergosterol był naświetlany w roztworze acetonowym, w stężeniu 1,25%. Aceton posiada silne pasmo absorbcyjne około 270 m . 28000 ergów dało wynik ujemny.

Chemicznie oczyszczony cholesterol był także naświetlany w roztworze acetonowym, celem sprawdzenia, czy nie uda się go uczulić tą drogą na działanie promieni nadfiołkowych i, być może, wytworzyć witaminę D. Użyty był 1% roztwór; wyniki były zupełnie ujemne aż do

90.000 ergów. Windaus i współpracownicy (25) ogłosili niedawno ciekawe doświadczenia nad uczulaniem ergosterolu na działanie promieni widzialnych zapomocą eozyny i innych barwników. Otrzymali oni szereg pochodnych, wszystkie jednak biologicznie (przeciwkrzywicowo) nieczynne.

Badania nad mechanizmem reakcji: ergosterol + energja promienista → witamina D.

Promienie nadfiołkowe, padając na ergosterol, potrójnie nienasycony sterol, o składzie $C_{27}H_{42}O$, lecz niewyświetlonym jeszcze zupełnie wzorze strukturalnym, powodują tworzenie się niezbadanego dotychczas ciała—witaminy D. Jakim zmianom ulega ergosterol nie wiadomo. Wiadomo tylko, że powstawanie witaminy D jest niezależne od temperatury i obecności tlenu, gdyż przebiega również w próżni, lub atmosferze azotu, w temperaturze ciekłego powietrza. Digitonina nie strąca witaminy D, w odróżnieniu od steroli. Widmo ergosterolu ulega wybitnym zmianom pod wpływem naświetlania, znikają charakterystyczne pasma absorbcyjne w okolicy 260—293 mμ, widmo „otwiera się" tu zupełnie, powstaje zato nowe pasmo absorbcyjne w okolicy 247 mμ. Czy jest to widmo witaminy D, jak chcą niektórzy badacze (Pohl 12) trudno jest obecnie sądzić, gdyż badania Rosenheim'a i Webster'a (23) wykazują, że witamina D nie jest jedynym produktem, powstającym z ergosterolu pod wpływem promieniowania lampy rtęciowej. Badacze ci znaleźli, że półgodzinne naświetlanie wystarcza, aby wytworzyć maksymalną ilość witaminy D, choć w ciągu tego czasu tylko 10% ergosterolu ulegało zmianie, resztę, czyli 90% można było odzyskać z powrotem. Dalsze naświetlanie nie zwiększało już czynności, ale ergosterol stopniowo ulegał dalszym przemianom, punkt topliwości się obniżał i coraz mniejszy odsetek dawał się strącać digitoniną.

Zmiany te zachodzą pod wpływem całkowitego promieniowania lampy rtęciowej. Celem zbadania działania promieniowania jednobarwnego na ergosterol, przeprowadziłem następujące doświadczenie: Płaska powierzchnia platynowa czułego ogniwa termoelektrycznego platynowo-tellurowego została pokryta warstwą ergosterolu, spojonego przez zwilżenie eterem, i wystawiona na działanie poszczególnych fal światła nadfiołkowego. W tym celu użyta była wzmiankowana już uprzednio specjalna lampa rtęciowa i monochromator. Ogniwo umieszczone było we wspólnej oprawie z drugiem identycznem ogniwem kontrolnem (bez ergosterolu). Oba połączone były z galwanometrem zapomocą przełącznika. Druga serja pomiarów zrobiona była po usunięciu warstwy ergosterolu z pierwszego ogniwa. Po każdym pomiarze światło rzucane było na drugie ogniwo, celem stwierdzenia, czy natężenie nie uległo zmianie. Wyniki podane są w tablicy VI.

TABLICA VI.

Odchylenie galwanometru (w milimetrach)

I	II	III	IV	V	
Fala	Pierwsze ogniwo puste	Ogniwo kontrolne	Pierwsze ogniwo z ergosterolem	Ogniwo kontrolne	Stosunek IV/II
265 mμ	8	6	6	6	0.75
280 „	4	3	2—3	3	0.62
313 „	34	27	22	27	0.65

Odchylenie jednego milimetra odpowiada natężeniu promieniowania 0,65 ergów na milimetr kwadratowy na sekundę. (Dla pierwszego ogniwa). Oświetlona powierzchnia ogniwa wynosiła 6,6 mm^2. Warstwa ergosterolu miała około 2 mm grubości. Galwanometr odchylał się prawie natychmiast po naświetleniu warstwy ergosterolu. Celem sprawdzenia, czy czasami ergosterol nie przepuszczał światła bezpośrednio do ogniwa, odłożyłem podobną warstwę ergosterolu na zewnętrznem okienku kwarcowem oprawy, nawprost pustego ogniwa; galwanometr w tym przypadku nie odchylił się wcale, wykazując, że ergosterol pochłaniał całkowicie promienie. Jak widać z tablicy, warstwa ergosterolu zmniejsza odchylenie galwanometru dla fali 313 mμ do 65% początkowej wartości. Ponieważ ergosterol nie posiada pasm absorbcyjnych w tej części widma, musi to być spowodowane przez zwiększoną pojemność cieplną ogniwa.

Odchylenie jest jednak również w tym samym stopniu zmniejszone i w tej okolicy gdzie ergosterol pochłania światło, dla fali 265 i 280 mμ. Jest wiadomem, że światło to jest pochłonięte i użyte do wywołania zmian chemicznych, czego najlepszym dowodem jest czynność przeciwkrzywicowa naświetlonego ergosterolu. Doświadczenia z ogniwem termoelektrycznem, pokrytem warstwą ergosterolu, wykazują, że powstawanie witaminy D nie jest połączone z pochłanianiem ciepła. Trzy hipotezy mogą zjawisko to tłumaczyć:

1. Witamina D powstaje ilościowo z ergosterolu pod wpływem promieni nadfiołkowych i znaczna ilość energji jest potrzebna dla wzbudzenia tej reakcji, lecz następne przesunięcia atomów i elektronów wydzielają tyleż energji, ile początkowo układ pochłonął. Innemi słowy, energja potrzebna do wzbudzenia ergosterolu jest znaczna, ale ciepło tworzenia się witaminy D jest równe zeru.

2. Wydajność reakcji ergosterol + energja promienista → witamina D jest nizka nawet dla jednobarwnego światła nadfjołkowego, przeważna część energji ulega rozproszeniu w postaci ciepła, lub też powoduje powstawanie, drogą skomplikowanych przemian, rozmaitych ciał, odmiennych od witaminy D i biologicznie nieczynnych.

3. Nie ergosterol, lecz obecne w nim zanieczyszczenie jest prowitaminą D, a przeważna część energji, pochłoniętej przez ergosterol, ulega rozproszeniu w postaci ciepła.

Rosenheim i Webster (23) wykazali, że witamina D jest tylko jednem z ciał, powstających z ergosterolu pod działaniem całkowitego promieniowania lampy rtęciowej. Oczywiście jest teoretycznie możliwe, że fale pewnej długości powodują powstawanie witaminy D, inne — jej rozkład, jeszcze zaś inne syntezę odmiennych ciał z ergosterolu. Wyniki jednak moich pomiarów wykazują, że wydajność reakcji jest stała w granicach 256—292 mμ, czyli prawie na całym obszarze absorbcji selektywnej ergosterolu. Przemawiałoby to na korzyść hipotezy drugiej.

Nastepujące obliczenie również za nią przemawia. Jak wynika z przytoczonych tu pomiarów, energja, wynosząca conajmniej 700 ergów, jest potrzebna aby wytworzyć dającą się biologicznie stwierdzić ilość witaminy D. Odpowiada to 10.10^{13} kwantów dla fali 280 mμ. Prawo fotochemiczne Einsteina głosi, że ilość cząsteczek, ulegających zmianie, równa jest ilości pochłoniętych kwantów. Przyjmując, że badana reakcja przebiega w myśl tego prawa, oraz, że witamina D jest jedynym produktem przemiany fotochemicznej ergosterolu, ilość utworzonych cząsteczek witaminy D wyniesie 10.10^{13}. Dzieląc liczbę tę przez liczbę Avogadry, otrzymamy ilość utworzonych gramocząsteczek: $(10.10^{13}) : (6{,}06.10^{23}) = 1{,}65.10^{10}$ gramocząsteczek. Przyjmując, że ciężar cząsteczkowy witaminy D nie różni się zbytnio od ciężaru cząsteczkowego ergosterolu, możemy obliczyć jej wagę: $1{,}65.10^{10}.382 = 6.10^{8}$ gramów. Ilość ta, w myśl określenia, jest najmniejszą ilością, jaką mogłem z pewnością wykryć w moich pomiarach. Z drugiej strony Rosenheim i Webster (23) donoszą, że Coward wykryła zapomocą próby biologicznej 1/100.000 miligrama naświetlonego przez nich, ergosterolu; w myśl ich doświadczeń niezmieniony ergosterol powinien wynosić 90% tej ilości. Przyjmując, że pozostałe 10% stanowi witamina D, łatwo obliczyć, że Coward wykryła 1/1.000.000 miligrama czyli 1.10^{9} grama witaminy D. Jest to 60 razy mniej, niż ilość, wyliczona z moich pomiarów. Wynika stąd, że przesłanki, na których obliczenia moje były oparte, nie są słuszne i że albo ciężar cząsteczkowy witaminy D jest 60 razy mniejszy niż ciężar cząsteczkowy ergosterolu, albo, że witamina D nie powstaje ilościowo z ergosterolu pod wpływem jednobarwnego światła nadfiołkowego.

Trzecia hipoteza jest bardzo nieprawdopodobna w świetle najnowszych badań Windaus'a, Borgeaud'a i Brunken'a (25), którzy przeprowadzili ergosterol przez cykl przemian chemicznych i wykazali, że produkt końcowy dawał się równie łatwo aktywować, jak i początkowo użyty ergosterol.

Składam na tem miejscu serdeczne podziękowanie Prof. Steenbock'owi i Daniels'owi za gościnę, udzieloną mi w ich pracowniach, oraz International Health Division Fundacji Rockefellera za stypendjum.

Streszczenie i wnioski.

1. Wielokrotne gotowanie cholesterolu w roztworze acetonowym z nadmanganjanem potasu uwalnia go całkowicie od prowitaminy D. Cholesterol, oczyszczony w ten sposób, a następnie naświetlony promieniami nadfiołkowemi, nie nabiera wcale własności przeciwkrzywicowych i jest bezskuteczny nawet w bardzo dużych dawkach.

2. Tworzenie się witaminy D z ergosterolu pod wpływem promieni nadfiołkowych zostało zbadane ilościowo dla poszczególnych fal. Opisana jest technika pomiarów fotochemicznych i sposób badania na szczurach utworzonej witaminy D.

3. Energja promienista, konieczna do wytworzenia dającej się biologicznie stwierdzić ilości witaminy D, wynosi około 700—1000 ergów, w obrębie 256—293 mμ, niezależnie od długości fali. Wydajność okazała się jednakowa dla następujących fal: 256, 265, 280 i 293 mμ.

4. Wydajność nie zależy od stanu, w jakim ergosterol jest naświetlany. Te same wyniki zostały osiągnięte ze stałym ergosterolem, z rozcieńczonym roztworem alkoholowym, pochłaniających 60% padających nań promieni i ze stężonym roztworem, pochłaniającym całkowicie promieniowanie.

5. Wydajność jest ta sama dla octanu ergosterylu, co i dla ergosterolu. Grupa hydroksylowa nie bierze udziału w procesie powstawania witaminy D.

6. Opisane jest zastosowanie ogniwa termoelektrycznego do badania mechanizmu tworzenia się witaminy D. Najprawdopodobniej witamina D jest tylko jednym z produktów, powstających z ergosterolu pod wpływem jednobarwnych promieni nadfiołkowych. Opisana metoda może znaleźć zastosowanie i w badaniu mechanizmu innych reakcji fotochemicznych.

Zakład Chemji Fizycznej i Zakład Chemji
Rolniczej Uniwersytetu Wisconsin.

PIŚMIENNICTWO.

Bills (19) J. Biol. Chem. 1926, **67**, 753.
Bills, Honeywell i McNair (13) J. Biol. Chem. 1928, **76**, 251.
Bills i Mc. Donald (20) J. Biol. Chem. 1926, **68**, 821.
Fosbinder, Daniels i Steenbock (21) J. Amer. Chem. Soc. 1928, **50**, 923.
Heilbron, Kamm i Morton (9) Biochem. J. 1927, **21**, 78.
Heilbron, Morton i Sexton (18) Nature, 1928, **121**, 452.
Hess (3) Proc. Amer. Pediat. Soc. 1924. Amer. J. Dis. Children 1924, **28**, 517 *Hess i Weinstock* (3) J. Biol. Chem. 1924/5, **2**, 301.
Hess i Weinstock (4) J. Biol. Chem. 1925, **63** 305.
Hess, Weinstock, Helman (4) Proc. Soc. Exp. Biol. Med. 1924/5, **22**, 227.

Huldschinsky (1) D. Med. Wochschr. 1919, **45**, 712; Z. Orthoped. Chirurgie 1920, **79**, 426
Jendrassik i Kemenyffi (15) Biochem. Z. 1927, **189**, 180.
Küster i Horth (14) Ber. 1928, **61** B. 809.
Mc. Collum, Simmonds, Shiply i Park (16) J. Biol. Chem. 1922, **51**, 41.
Pohl (8) Nachr. Ges. Wiss. Göttingen Math. — Phys. Klasse 1926, 142.
Pohl (12) Nachr. Ges. Wiss. Göttingen Math. — Phys. Klasse 1926, 185.
Rosenheim i Webster (6) Lancet 1925, 1025.
Rosenheim i Webster (10) Biochem J. 1927, **21**, 389.
Rosenheim i Webster (23) Lancet 1927, II, 622.
Schlutz i Morse (7) Amer. J. Dis. Children 1925, **30**, 199.
Steenbock i Black (2) J. Biol. Chem. 1924, **61**, 405.
Steenbock i Black (17) J. Biol. Chem. 1925, **64**, 263.
Steenbock, Black, Nelson, Nelson i Hopper (5) J. Biol. Chem. 1925, 63, XXV.
Windaus, Borgeaud i Brunken (25) Nachr. Ges. Wiss, Göttingen, Math. — Phys. Klasse 1927, 313.
Windaus i Grosskopf (23) Z. Physiol. Chem. 1923, **124**, 8.
Windaus i Hess (11) Nachr. Ges. Wiss. Göttingen Math. — phys. Klasse 1926, 175.
Windaus i Holtz (24) Nachr. Ges. Wiss. Göttingen Math. — phys. Klasse 1927, Heft III.

Summary and Conclusions.

1, Repeated boiling with permanganate in acetone solution removes completely the provitamin from cholesterol. Cholesterol purified in this way and irradiated is inactive antirachitically even in large doses.

2. The photochemical formation of vitamin D under the action of monochromatic ultraviolet light has been studied quantitatively for different lines.

3. The quantity of radiant energy necessary to form an amount of vitamin D sufficient to cause a demonstrable deposition of calcium in the bones of a rachitic rat has been found to be constant over a vide range of radiations, 700—1000 ergs being necessary for the 256, 265, 280 and 293 mμ lines.

4. The quantum efficiency is independent of the state in which ergosterol is irradiated, the results being the same for irradiation of the solid or of solutions in alcohol of varying concetration.

5. The quantum efficiency was the same for ergosterol acetate as for ergosterol. The hydroxyl group plays no role in the process of activation.

6. An application of the thermopile to the direct study of photochemical processes is described. It is shown that the formation of vitamin D from ergosterol is in all probability a complicated process with low quantum efficiency even when monochromatic ultraviolet light is used.

From the Department of Physical Chemistry
and the Department of Agricultural Chemistry,
of the University of Wisconsin.

OD REDAKCJI.

ODPOWIEDZIALNOŚĆ ZA TREŚĆ prac ogłaszanych w „Rocznikach Chemji" ponoszą sami autorzy. Odpowiedzialność za *pisownię i słownictwo* ponosi Redakcja.

PRACE winny być pisane możliwie zwięźle i treściwie oraz winny zawierać na końcu krótkie streszczenie najważniejszych wyników. Pożądane jest dołączanie do nich *krótkich streszczeń*, nieprzekraczających 1—2 stron druku, w językach obcych: francuskim, angielskim, włoskim, lub niemieckim.

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*"), tom oraz początkową stronę pracy, wreszcie rok wydawnictwa w nawiasie jak np.: R. Roberson J. Chem. Soc. **94**, 1241 (1909); A. F. 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 autorzy otrzymują 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"
DR. A. DORABIALSKA
Warszawa, Politechnika, Polna 3.

ANNALES DE CHIMIE.
SOMMAIRE.

Pg.

A. COMPTES RENDUS DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE POLOGNE:

1. Compte rendu des séances du Conseil d'Administration . . XXI
2. Compte rendu des séances scientifiques XXII

B. MÉMOIRES PRÉSENTÉS À LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE POLOGNE:

41. *W. Heller:* Sur la constante de vitesse des processus cinétiques en systèmes hétérogènes, considérée comme fonction de la température et de l'intensité de l'agitation 445
42. *A. Dorabialska:* Sur le débit de chaleur du rayonnement-β et -γ du radium 475
43. *T. Miłobędzki i J. Walczyńska:* Synthèse de l'acide hypophosphorique 486
44. *S. K. Kon:* Etudes quantitatives sur la photochimie de la vitamine D 502

Drukarnia L. Nowaka, Warecka 12, tel. 244 99.