

ROCZNIKI CHEMJI

ORGAN

POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO

P. 162/31

ZAŁOŻONY PRZEZ

JANA ZAWIDZKIEGO

REDAKTOR:

W. ŚWIĘTOSŁAWSKI

SEKRETARZ REDAKCJI:

A. DORABIALSKA

ROCZNIK 1931

TOM XI ZESZYT 5

WARSZAWA 1931

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

T R E Ś Ć:

B. PRACE:

Str.

- | | | |
|-----|--|-----|
| 28. | A. Zmaczyński: Zastosowanie termometrów oporowych do badań ebuljoskopowych i tonometrycznych. I. Porównywanie termometrów oporowych z wzorcowymi termometrami rtęciowymi | 327 |
| 29. | A. Bonhoure i A. Zmaczyński: Temperatura wrzenia wody jako funkcja ciśnienia | 354 |
| 30. | H. Lachs i J. Biczysk: O potencjale elektrokinetycznym | 362 |
| 31. | J. Biczysk: Skrócony mostek kolowy z oporami dodatkowymi | 376 |
| 32. | W. Kemula: Studja polarograficzne I. Przyczyny powstawania napięcia dodatkowego podczas elektrolizy soli rtęciowych na rtęciowych elektrodach | 379 |
| 33. | W. Kemula: Studja polarograficzne II. Badanie nieciągłości i maksymów otrzymanych na krzywych polaryzacji w roztworach cyjanku rtęciowego | 393 |
| 34. | K. Dziewoński i J. Schnayder: Syntezy ketonów: metylo-2-fluoryloketonu (2-acetofluorenu) i dwumetylo-2-7-fluorylodwuketonu (2-7-dwuacetofluorenu) | 407 |
| 35. | K. Dziewoński i J. Mośzew: O syntezach i przemianach dwóch ketonów, pochodnych propionylowych acenaftenu: etylo- α -acenaftylketonu (α -propionylo-acenaftenu) i dwuetylo- α - α -acenaftylodwuketonu (α - α -dwupropionyloacenaftenu) | 415 |

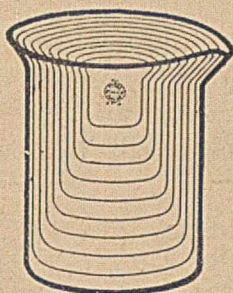
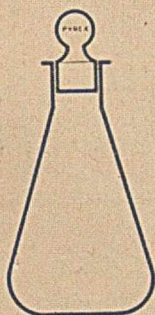
DO DNIA 15.V.31 NADEŚLANO DO REDAKCJI PRACE NASTĘPUJĄCE:

- 18.IV.31. R. Spychalski: Badania rentgenograficzne nad strukturą wewnętrzną micelli mydeł.
- 20.IV.31. D. Langauer: O przejściu z cztero do pięciokładnikowego układu soli morskich w badaniach nad przeróbką langbelnitu.
- 25.IV.31. W. Świętosławski i R. Kopczyński: Badania nad zmianą stężenia azeotropowego mieszanu alkoholu etylowego i benzenu w zależności od ciśnienia.
- 25.IV.31. W. Świętosławski: O zmodyfikowanej kolbie destylacyjnej Englera.
- 27.IV.31. A. Zmaczyński: Zastosowanie termometrów oporowych do badań ebuljoskopowych i tonometrycznych II.
- 1.V.31. A. Dorabalska: Mikrokalometryczne pomiary okresu półtrwania polonu.
- 1.V.31. J. Konarzewski: Związki układu CaO—Fe₂O₃ i ich rola w cemencie portlandzkim I.
- 2.V.31. K. Lindefeld: O postaciach krystalicznych heminy i warunkach ich otrzymywania.
- 3.V.31. S. Bąkowski: Zastosowanie alkoholu metylowego w ebuljoskopowej metodzie oznaczania zawartości wody.
- 4.V.31. B. Kamiński i K. Karzewski: Wpływ jonów potasu, amonu i wodoru na przebieg reakcji Galetti'ego.
- 5.V.31. M. Dominikiewicz: Pochodne rtęciowe i chlorowcowe kwasu α -fenylo-cynchoninowego.
- 15.V.31. L. Marchlewski: W sprawie filoporfiryny.

Druk zeszytu ukończono dn. 30.V.31.

POLECAMY ZE SKŁADU

CHEMIKALJA DO ANALIZ CZYSTE
I APARATY f. RHONE-POULENC



PRZYRZĄDY I SZKŁO

„PYREX”
DLA LABO-
RATORJÓW
CHEMICZ-
NYCH I BA-
KTERJOLO-
GICZNYCH
PO CENACH

ZNACZNIE ZNIŻONYCH

NOWY CENNIK WYSYŁAMY NA ŻĄDANIE
PRZYRZĄDY I CHEMIKALJA
DO KONTROLI TECHNICZNEJ

WYŁĄCZNA SPRZEDAŻ NA POLSKĘ

SZKŁA „PYREX”

PLINY MIANOWANE

ŚRODKI LECZNICZE I OPATRUNKOWE
DLA AMBULATORJÓW FABRYCZNYCH

ŚRODKI DEZYNFEKCYJNE DLA PRZEMYSŁU
WSZELKIE PRODUKTY CHEMICZNE
DO CELÓW PRZEMYSŁOWYCH

KWAS SIARKOWY, NAWOZY SZTUCZNE
ORAZ

ZAPRAWA PYŁOCHŁONNA POWSTRZYMUJĄ-
CA PODNOSZENIE SIĘ KURZU
W SALACH FABRYCZNYCH

PRZEMYSŁOWO-HANDLOWE
ZAKŁADY CHEMICZNE

LUDWIK SPIESS i SYN

SPÓŁKA AKCYJNA
WARSZAWA
DANIŁOWICZOWSKA 16.

TOWARZYSTWO
ZAKŁADÓW CHEMICZNYCH

„STREM“

SP. AKC.

ODZNACZENIA:

DYPLOM HONOROWY MINISTERSTWA PRZE-
MYŚLI i HANDLU NA WYSTAWIE SAN.-HYG.
w WARSZAWIE 1927.

WIELKI MEDAL ŻŁOTY NA P.W.K. (Poznań 1929).
DYPLOM HONOROWY MIN. P. i H. 1929
(Odnaczenie Państwowe).

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-ME-
CHANICZNYCH METALOWYCH, PRZYRZĄDÓW
SZKLANYCH DĘTYCH JAK AREOMETRY, TER-
MOMETRY I T. P.

NAPRAWA: WAG ANALITYCZNYCH I PRECYZYJ-
NYCH, POLARYMETRÓW, MIKROSKOPÓW I T. P.

WSZECHŚWIAT

PISMO POPULARNO—PRZYRODNICZE

ORGAN POLSKIEGO TOWARZYSTWA PRZY-
RODNIKÓW IMIENIA KOPERNIKA.

Wychodzi w 11 zeszytach rocznie

pod redakcją

przy udziale

Jana Dembowskiego

Ludwika Wertensteina

Redakcja i Administracja: Warszawa, Polna 40 m. 10.

Prenumerata rocz. zł. 15, półroczn. zł. 8.

Zeszyt pojedynczy 1,50 gr.

Wyciąg z katalogu wydawnictw KASY im. MIANOWSKIEGO

w Warszawie, Pałac Staszica.

ADAMCZEWSKI S. Oblicze poetyckie Bartłomieja Zimorowicza	10.—
Bibliografia Geologiczna Polski Nr. 6 (r. 1927)	—70
CISZEWSKI S. Prace etnologiczne. T. II.	12.—
DIHM J. Niemcewicz jako polityk i publicysta w dobie Sejmu Czteroletniego	6.—
GĄSIOROWSKI S. J. Malarstwo minjaturowe grecko-rzymskie	37.80
GOLĄB S. Ustawa o prawie autorskiem	10.60
MOSZYŃSKI K. Polesie Wschodnie. Materiały etnograficzne z wschodniej części b. powiatu mozyrskiego oraz z po- wiatu rzeczycykiego	18.—
Nauka Polska, jej potrzeby, organizacja i rozwój. T. IX.	18.—
NOAKOWSKI S. Zamki i pałace polskie. Fantazje architekto- niczne. 8 rysunków dwubarwnych i 4 pięciobarwne z teks- tem polskim lub francuskim	12.—
Ochrona Przyrody z. VIII	6.—
PAWLIKOWSKI J. Prawo ochrony przyrody	2.80
Poradnik dla Samouków t. VII. Botanika, cz. 2-a	15.—
„ Plan i metoda opracowania. Informacje dla współpra- cowników nowego wydania Poradnika dla Samouków	1.80
Prace filologiczne. T. XII.	18.—
„ „ T. XIII (1928)	18.—
Prace Zoologiczne. T. VII. z. 1	4.80
Przegląd Filozoficzny. R. XXXI z. 4	4.—
Przegląd Geograficzny. T. VIII z. 3/4	6.—
RAKOWIECKI T. Drogi planet i komet. T. I.	18.—
Roczniki Chemji. T. VIII z. 1/2, 3/4, 5, 6, 7, 8 i 9	po 2.50
„ „ T. IX z. 1, 2, 3/4, 5, 6, 7, 8 i 9	po 2.50
„ „ T. X z. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 i 9	po 2.50
SIERPIŃSKI W. Zarys teorii mnogości. Cz. 2. Topologja ogólna	11.25
SOKOŁOWSKI M. Ochrona przyrody w szkole	1.70
Sprawozdania Państwowego Instytutu Geologicznego. T. IV z. 3/4	16.25
Szkoły Wyższe Rzeczypospolitej Polskiej. Książka informacyj- na ze skorowidzem nazwisk profesorów Wyższych Uczelni	15.—
TROJANOWSKI A. Słownik tkacko-wykończalnicy w 5-ju język.	5.60
Urania. Czasopismo Miłośników Astronomji. R. VI. N. 4	1.60
WASILEWSKI ALEKSANDER Dr. Prace	3.—
WINID W. Kanał Bydgoski. Monografia z licznymi wykres- ami i 17-tu tablicami statystycznymi	20.—
WÓYCICKI Z. Krajobrazy roślinne Polski z. XIII (Puszcza Kam- pinowska)	13.20

Ekspedycja wydawnictw Kasy czynna jest codziennie od 9-ej do 15-tej.
Telefon Sekretariatu 7-07, telefon Biura Wydawnictw 47-15.

Pracownicy naukowí oraz młodzież akademicka przy zgłoszeniach
w Biurach Kasy otrzymują ustępstwo od cen katalogowych.

ALEKSANDER ZMACZYŃSKI.

Zastosowanie termometrów oporowych do badań ebuljoskopowych i tonometrycznych.

I. Porównywanie termometrów oporowych z wzorcowymi termometrami rtęciowymi.

Application de thermomètres à résistance aux recherches ébullioscopiques et tonométriques.

(Otrzymano 28.III.31).

1. *Cel pracy.*

We wszelkich badaniach ebuljoskopowych i tonometrycznych niezmiernie ważną i zasadniczą czynnością jest pomiar temperatury. W Zakładzie Chemji Fizycznej Polit. Warsz., gdzie badania te prowadzone są od szeregu lat na bardzo szeroką skalę, kwestja dokładnego oznaczenia temperatury stanowiła przeszkodę, na zwalczanie której zużywano wiele trudu i energii. Termometry skrócone Beckmanna i Roberteau, w najlepszym razie nadają się do oznaczania przyrostów względnych temperatur z tem zastrzeżeniem, że pomiary muszą być wykonywane stale w warunkach zupełnie identycznych. Natomiast określenie temperatury bezwzględnej zapomocą tych termometrów jest rzeczą niezmiernie skomplikowaną, wymagającą stałej czujności i częstego sprawdzania kolekcji kilku lub kilkunastu termometrów.

W zastosowaniu do pomiarów ebuljoskopowych pod ciśnieniem znacznie wyższym od atmosferycznego, t. j. powyżej 2000 mm Hg, wykonywanych w przyrządzie specjalnie w tym celu skonstruowanym przez prof. W. Świętosławskiego¹⁾, wszelkie próby operowania termometrami rtęciowymi spęzły na niczem.

Zadaniem mej pracy było przeprowadzenie szeregu badań ebuljoskopowych i tonometrycznych z zastosowaniem do pomiaru temperatur

¹⁾ W. Świętosławski, Comp. rend. 188, 392 (1929); Roczn. Chem. 9, 266 (1929).

wyłącznie termometrów elektrycznych. Doświadczenia te wykonywane były nie tylko pod ciśnieniem atmosferycznym, lecz i pod zwiększonym. Poza tem potrzeba posiadania termometrów platynowych, uzgodnionych z wzorcami międzynarodowymi, stawała się jednak coraz bardziej palącą. Po zaopatrzeniu się w aparaturę do precyzyjnych pomiarów oporu, przeprowadziłem porównanie 2 termometrów platynowych z termometrami wzorcowymi Międzynarodowego Biura Miar i Wag w Sèvres pod Paryżem.

Otrzymane tam przeze mnie wyniki zgromadzone są w niniejszej publikacji.

2. Termometr platynowy.

Pomiar temperatury zawsze był wiązany ze zmianą pewnych własności materji; stąd powstały różne skale, a nawet i różne systemy termometryczne. Gay Lussac pierwszy zaproponował przyjęcie skali termometru gazowego za normalną. Właściwe rozwiązanie tej kwestji nastąpiło jednak po wprowadzeniu do termodynamiki określenia temperatury, opartego na zasadzie obiegu Carnota (1824). W roku 1848 W. Thomson¹⁾ pierwszy zwrócił uwagę na konieczność ustalenia teoretycznej skali temperatur, którą nazwał absolutną.

Podstawowe prace W. Thomsona i Joule'a²⁾, Jochmanna³⁾ oraz B. Weinsteina⁴⁾ wykazały, że wskazania termometru gazowego, dzięki niezwykle szczęśliwemu zbiegowi okoliczności, są niemal zupełnie zgodne ze skalą absolutną.

Wobec tego praktycznie skalę wzorcową daje nadal termometr gazowy⁵⁾, natomiast wszelkie inne skale termometryczne redukowane są do skali termometru wodorowego, jako normalnej. Przez długi czas jedynym praktycznym w użyciu termometrem był termometr rtęciowy, jednak zastosowanie jego ograniczone jest do temperatur, w których rtęć pozostaje w stanie ciekłym.

Wobec tego powstała już dawno myśl wyzyskania zjawiska zmiany oporu metali wraz ze zmianą temperatury.

Pierwszą taką próbą był termometr oporowy skonstruowany przez Simensa (1871), miał on służyć do pomiarów wysokich temperatur, jednak trudności, jakie powstały przy mierzeniu oporu oraz zjawiska wtórne, wywoływane obecnością prądów termoelektrycznych i indukcyjnych, spowodowały, że przez pewien czas niewiele interesowano się tym przyrządem.

Na właściwą drogę wszedł dopiero Callendar, który nadal ter-

1) W. Thomson, Phil. Trans. (1848 i 1854) szereg prac.

2) W. Thomson, i Joule, Phil. Trans. (1853, 1854 i 1863).

3) Jochmann, Schömilch. Zeitsch. f. Mat. u. Phys. 5, 24 (1860).

4) B. Weinstein, Metronomische Beitrage. N. 3. (1881).

5) Zgodnie z decyzją Międzynar. Biura Miar i Wag (1887).

mometrowi platynowemu taką konstrukcją, jaką stosujemy dotychczas. Ten sam autor opracował specjalny układ do pomiaru oporu, a co najważniejsze, wystudjował wzory wyrażające zależność oporu platyny od temperatury oraz wzór, umożliwiający redukcowanie skali platynowej do normalnej.

W roku 1886 prace te były na tyle konkretne, że Callendar mógł udowodnić, iż termometr elektryczny jest przyrządem dokładnym w bardzo szerokich granicach temperatur.

W okresie od 1887 do 1900 r. ukazało się szereg publikacji podstawowych o termometrze platynowym. Są to dzieła Callendara¹⁾, Griffithsa²⁾, Clarka³⁾, Daya⁴⁾, Holborna⁵⁾ i innych⁶⁾.

Z polskich uczonych K. Olszewski⁷⁾ pierwszy zastosował do swych badań termometr oporowy. W tym też czasie i również do pomiarów niskich temperatur stosują go Dewar i Fleming⁸⁾.

W roku 1900 w Międzynarodowym Biurze Miar i Wag B. Chappuis i J. Harker⁹⁾ porównali termometry platynowe z termometrem gazowym w granicach bardzo szerokich, bo od -23° do $+586^{\circ}$; jednocześnie też oznaczyli punkt wrzenia siarki, ustalając go na $445^{\circ},2$, czyli blisko o $0,7^{\circ}$ wyższy, niż według wcześniejszych prac Callendara i Griffithsa. Punkt ten wraz z punktem topnienia lodu i punktem wrzenia wody stanowiły i stanowią podstawę do kalibrowania termometrów oporowych.

W roku 1901 Dewar¹⁰⁾ zwrócił uwagę na różnice, jakie istnieją w niskich temperaturach między wskazaniem termometrów platynowego i wodorowo-helowego.

F. Henning¹¹⁾ opracował tabelkę empiryczną zależności oporu platyny od temperatury w niskich temperaturach do -193° .

W tym mniej więcej czasie zaproponowano również szereg doskonałych metod pomiaru oporu spirali platynowej termometru elektrycznego. Ważniejsze z nich są następujące: metoda różnicowa oporów skrzy-

1) Callendar. Phil. Trans. 178, 160 (1887); 182, 119 (1891); 199, 55 (1902) oraz Phil. Mag z lat: 1891, 1892, 1899.

2) Griffiths. Brit. Assoc. Rep. 1890. Phil. Trans. 1881 A, 1893 A. Proc. Roy. Soc. London, 1894. Nature 1895, 1896.

3) Clark. Elektrician. 1897; i Griffiths. Phil. Mag. 1892.

4) Day. Phil. Mag. 1897.

5) Holborn. Wied. Annal. 1896.

6) H. Dickson. Phil. Mag. 1897, 1898. D. K. Morris Phil. Mag. 1897. Heycock i Neville J. Chem. Soc. 1890, 1895.

7) K. Olszewski. Phil. Mag. 1895.

8) Dewar i Fleming. Phil. Mag. 1893, 1895.

9) Chappuis i Harker. Trav. et mem. du Bureau I. P. M. 12, 898 (1900)

10) Dewar. Am. Jour. Sci. (4) 11, 291 (1901).

11) F. Henning. Ann. Phys. (4) 40, 635 (1913).

zowanych Kohlrauscha¹⁾ oraz mostek różnicowy Smitha²⁾. Zasadniczą cechą tych metod jest to, że usunięcie mostka suwakowego wyłącza możliwość powstawania termopar oraz zmienności oporu w miejscu styku. Metody te dają możliwość daleko posuniętego eliminowania wpływu oporu przewodników, łączących mierzony opór termometru z przyrządem.

W tymże czasie udoskonalono samą konstrukcję termometru platynowego; obecnie jest w użyciu szereg różnorodnych typów tych termometrów, mogących zaspokoić wszelkie wymagania³⁾.

Od tej pory termometr oporowy znajduje powszechne zastosowanie nawet w tak szerokich granicach, jak temperatura skraplania wodoru i temperatura 600° powyżej 0°.

Trudno wyliczyć wielką ilość precyzyjnych i nader ciekawych badań wykonanych zapomocą termometru elektrycznego.

W. Jaeger i H. Steinwehr⁴⁾ oraz E. Barnes⁵⁾ stosują go do bardzo dokładnych prac kalorymetrycznych; L. Holborn i F. Henning⁶⁾ do pomiaru temperatur wrzenia wody w zależności od ciśnienia, Kammerling Onnes i Clay⁷⁾ do swych prac kriogenicznych, A. Michels⁸⁾ do stwierdzenia możności ścisłego reprodukowania temperatury 0,007° w opracowanym przez niego przyrządzie⁹⁾.

Termometr oporowy niewątpliwie jest przyrządem dokładnym, dokładniejszym od najbardziej precyzyjnego i najlepiej wystudjowanego termometru rtęciowego.

¹⁾ W. Jaeger. Z. f. Instrumentenk. 26, 69 (1906); 26, 278 (1906).

²⁾ F. Smith. Nat. Phys. Lab. Collented Res. Rep. 9, 219 (1913).

³⁾ H. C. Dyckenson i Müller. Bull. Bureau Stand. 3, 640 (1907). 9, 483 (1913) G. Mueller, F. Hoffmann i W. Messner Z. f. Instrumentenk. 32, 217; E. Haagen. Z. angew. Chem. 20, 565 (1907).

⁴⁾ W. Jaeger i H. Steinwehr. Ebenda 5, 353 (1903). Ann. Phys. (4) 21, 42 (1906). Z. f. Instrumentenk, 8, 237 (1906).

⁵⁾ E. Barnes. A contribution to the thermochemistry of org. compends. Oslo. (1926).

⁶⁾ L. Holborn i F. Henning, Ann. Phys. (4) 26, 833 (1908). (4) 35, 761 (1911).

⁷⁾ Kammerling Onnes i Clay. Comm. Phys. Lab. Leiden N. 99 i N. 101 (1907). N. 119 (1911).

⁸⁾ A. Michels i F. Coetertier. Proc. Acad. Sci. Amsterd. 30, 1017 (1927).

⁹⁾ Godne są uwagi poniższe prace wykonane z zastosowaniem termometru elektrycznego: A. Noyes i C. Abbot. Z. phys. Chem. 23, 65 (1897). E. Barnes. J. Am. Chem. Soc. 27, 47 (1905). B. Steele, D. Mc. Intosh i E. Archibald. Z. physik. Chem. 55, 129. E. Fischer i F. Wrede, Z. physik. Chem. 69, 218 (1909). C. W. Waidner i E. K. Burges. Bull. Bur. U. S. Standards 6, 149 (1909). H. L. de Leeuw. Z. physik. Chem. 77, 303 (1911). A. Aten. Z. physik. Chem. 78, 5 (1912). F. Henning. Ann. Phys. 43, 282 (1914). Kamm. Onnes, Cath i Burgers, Communic. Phys. Lab. Univ. Leiden N. 152 c (1917). Proc. Akad. Sci. Amsterdam 20, 1163, 191; F. G. Keyes, B. Townsed i L. Young, J. Matem. and Physics 1, 243 (1922). F. Henning i W. Heuse. Z. Physik. 23, 95 (1924); Van Dusen. J. Am. Chem. Soc. 47, 326 (1925).

To też były czynione próby wprowadzenia termometru platynowego, jako termometru wzorcowego szczególnie wtedy, gdy chodziło o temperatury wyższe od 100° . W laboratorjach narodowych, a szczególnie w Nations Physical Laboratory, Bureau of Standards i Physikalisch-Technische Reichsanstalt termometr oporowy zajął poczesne miejsce.

3. Ręciowe termometry wzorcowe.

Międzynarodowe Biuro Miar i Wąg posiada niezwykle cenny zbiór termometrów ręciowych, wykonanych przez Tonnelota i Baudina (ojca) ze szkła „verre dure française“, jakiego obecnie nie wyrabiają i zbadanych blisko 50 lat temu¹⁾.

Termometry te z reguły nie obejmują całej skali od 0° do 100° lub wyżej, lecz posiadają w trzonie po jednej lub więcej ampulek, stanowiących rozszerzenia w kapilarze. Ampułki te mają na celu skrócenie skali termometru i to w granicach zależnych od wyboru.

Średnica termometrów wzorcowych waha się w granicach 5—6 mm., a długość sięga pół metra wraz z rezerwuarem, natomiast długość samego zbiornika wynosi około 50—60 mm., a średnica przeważnie jest większa od średnicy samego trzonu.

Długość jednego stopnia na skali wynosi przeciętnie 6—7 mm., a każdy stopień podzielony jest na dziesiętne części w termometrach skalowanych do temperatur nieprzekraczających 100° ; na dwudziętne w termometrach do temperatur wyższych.

Wskazania termometrów odczytywane są zapomocą lunet powiększających 12—15-krotnie; gdy temperatura nie ulega zmianom (np. w 0° , lub podczas wrzenia cieczy pod ciśnieniem niezmiennem) używana jest śruba mikrometryczna; jeżeli zaś jest bieg, chociażby nieznaczny odczytujemy temperaturę bez mikrometru, „na oko“.

Konstrukcja wszystkich termometrów, którymi posługiwałem się, była podobna; jedynie te termometry, które posiadały podziałki od 96° do 204° , były wypełnione gazem obojętnym.

Zgodnie z wymaganiami, jakie stawiane są przy pracy z termometrami wzorcowymi, po każdym pomiarze temperatury należy oznaczyć jakiś punkt zasadniczy, ażeby móc uwzględnić poprawkę na pozycję skali. Wobec tego termometry ze skalą poniżej 100° (było ich 4) po każdym pomiarze zanurzano do topniejącego lodu i oznaczano punkt 0° , natomiast termometry ze skalą powyżej 100° umieszczano w skraplającej się parze wodnej, oznaczając punkt 100° .

Bezpośrednie odczytania z reguły podlegają znacznej korekcie przez

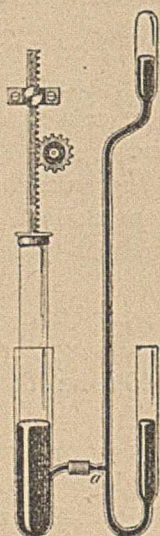
¹⁾ W pierwszych dziesięciu tomach Travaux et Memoires du Bureau Intern. des P. et M. zgromadzony jest szereg prac, ilustrujących wysiłki współpracowników Bureau, a w pierwszym rzędzie pp. J. Benoit, O. Brocha, P. Chappuis i E. Ch. Guillaume'a w tym kierunku.

wprowadzenie szeregu poprawek, które czerpane są z tablic opracowanych po części dla każdego termometru indywidualnie, a po części wspólnie dla wszystkich.

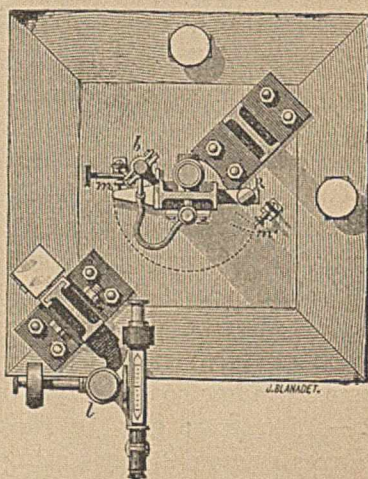
Jako zasadę przyjęto wszelkie pomiary temperatury wyrażać w skali wodorowej ¹⁾).

4. Barometr.

Podczas pomiaru temperatury wrzenia wody (p. 100°) oznaczano ciśnienie atmosferyczne zapomocą precyzyjnego barometru, dającego możliwość szybkiego odczytania różnicy poziomów rtęci.



Rys. 1.



Rys. 2.

Rura barometryczna podana jest na rysunku 1. Szerokie jej końce wygięte są tak, że znajdują się jeden nad drugim w położeniu pionowym. U dołu barometr posiada odgałężenia, które zapomocą rurki kauczukowej połączone jest ze zbiornikiem wypełnionym rtęcią; w tym samym rezerwarze znajduje się ruchomy tłok, który przesuwając możemy jednocześnie zmieniać poziom rtęci w obu końcach barometru; podczas tej operacji rtęć wycieka z rury barometrycznej, bądź przenika do jej wnętrza nie raptownie, lecz powoli dzięki przewężeniu *a*.

Cały barometr umieszczony jest na solidnym postumencie (rys. 2), pośrodku którego znajduje się pionowa kolumna zawieszona na ramie i posiadająca dwa ramiona. Rura barometryczna (*b*) jest umocowana na

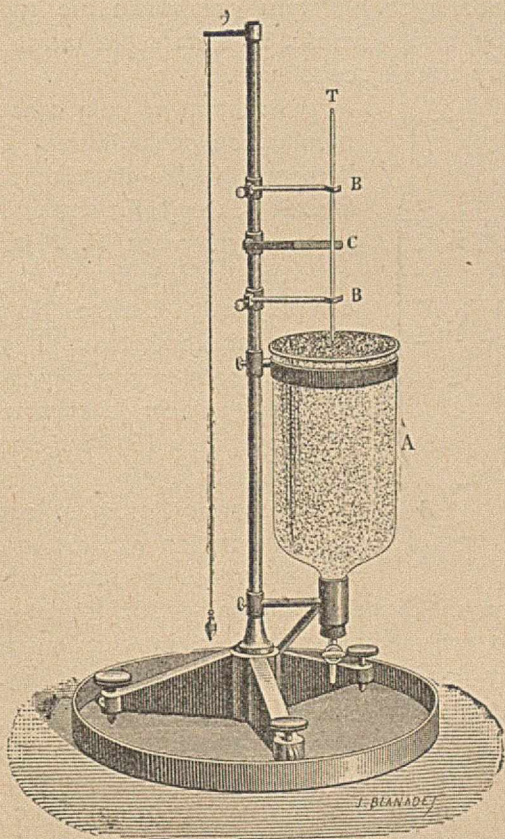
¹⁾ Należy tu nadmienić, że bardzo cenne dzieło o termometrach rtęciowych opracował Ch. Ed. Guillaume: „Traité pratique de la thermométrie de précision“, Paris, Gautier-Villars (1889). Rys. 1, 2, 3, i 6 zostały zaczerpnięte z powyższej pracy.

jednym z tych ramion, gdy na drugim wisi linja mosiężna (R) z podziałkami. Na innej kolumnie (1), przytwierdzonej z boku ramy, znajdują się dwie lunety, zaopatrzone w poziomnice i mechanizmy mikrometryczne oraz mogące się poruszać w kierunku pionowym na przestrzeni kilkunastu centymetrów.

Lunety raz nastawione na meniski pozostają już na tem miejscu do końca pomiaru; obracając rurę barometryczną dookoła osi kolumny o blisko 180° wprowadzamy w pole widzenia lunet linję mosiężną; zapomocą mikrometru oznacza się pozycje sąsiednich kresiek i oblicza następnie różnicę poziomów.

Zmierzone ciśnienie barometryczne redukujemy do warunków normalnych (0° i przyspieszenie siły ciężenia $980,665 \text{ cm/sek}^2$) drogą zastosowania dwóch poprawek: a) na temperaturę rtęci i linji mosiężnej oraz b) na wartość przyspieszenia ziemskiego w danem położeniu geograficznem (Pavillon de Breteuil).

Z tablic Regnaulta (Broch)¹⁾ lub Wärmetabellen obliczano temperaturę wrzenia wody, odpowiadającą zmierzonemu ciśnieniu.



Rys. 3.

5. Przyrządy do oznaczania 0° .

W Międzynarodowym Biurze Miar i Wag w Sèvres stosowany jest prosty przyrząd do oznaczania punktu 0° ; jest to naczynie cylindryczne, zawieszane na dwóch pierścieniach, u góry zupełnie otwarte, a od dołu zakończone wydłużeniem lejowatym i zamknięte korkiem gumowym, zaopatrzonym w szklany kranik (rys. 3).

Przyrząd ten wypełnia się normalnie lodem sztucznym, który strugany jest z bloków czystych i to tylko z ich części przezroczystej. Ter-

¹⁾ O. J. Broch. Tr. et Mem. du Bureau Intern. de P. et M. 1, 43 (1881).

mometr jest podtrzymywany zapomocą specjalnych trzech łapek. Temperaturę odczytuje się niezwłocznie po umieszczeniu termometru w lodzie. Wskazane jest by zrobić najpierw odczytanie zapomocą lunety „na oko”, a następnie powtórzyć, posługując się mikrometrem.

Opisany przyrząd nadaje się do oznaczania p. 0^0 dla termometrów oporowych. W tym przypadku nie należy śpieszyć się z oznaczeniem, aby była pewność, że spirala platynowa zdążyła oziębic się do temperatury topniejącego lodu.

Pozatem w celu oznaczenia tego samego punktu topnienia lodu posługiwałem się (w Międzynarodowym Biurze Wzorców fizyko-chemicznych w Brukselli, a później w Zakładzie Chemji Fizycznej Polit. Warsz.) przyrządem skonstruowanym przez A. Michelsa i F. Coeterier¹⁾.

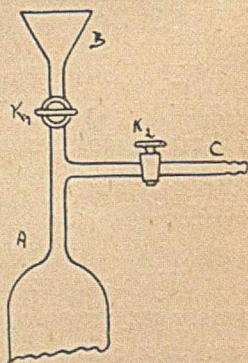
Jak widać z rys. 4 jest to naczynie przypominające przyrządy Dewara, wypełnione w przestrzeni między ściankami zewnętrzną i wewnętrzną wodą destylowaną. Przed napełnieniem przyrząd gruntownie wmywamy w sposób następujący: do otwartego końca (A) (rys. 5) przytapiamy rurkę z lejkiem (B) i odgałęzieniem (C); poniżej lejka umieszczony jest jeden kran (K_1), a w odgałęzieniu drugi (K_2). Wytworzywszy próżnię, zamykamy kurek K_2 , a otwieramy K_1 ; mieszanina chromowa z lejka przedostaje się do wnętrza przyrządu; powtórzywszy kilkakrotnie tę operację ze stężonym kwasem solnym, a później z wodą destylowaną, wprowadzamy do przyrządu prawie do pełna wodę możliwie najczystsza i doprowadzamy ją do wrzenia, wypędzając w ten sposób rozpuszczony w niej tlen, azot i CO_2 .

Wreszcie przyrząd zatapiamy w punkcie A i w tym stanie możemy używać go dowolną ilość razy.

Przed pomiarem wodę oziębiamy o kilka stopni poniżej 0^0 (-6^0 — -7^0)²⁾ w mieszaninie chłodzącej lodu i soli kuchennej. Następnie, dotykając koniec A kawałkiem stałego CO_2 , wywołujemy krzepnięcie wody, poczem cały przyrząd umieszczamy w naczyniu z czystym lodem. Ponieważ wewnątrz przyrządu powstaje jednoskładnikowy układ trójfazowy, temperatura, jaką określamy w rtęci nalanej do rurki D, nie równa się 0^0 , lecz jest wyższa o $0,007^0$.



Rys. 4.



Rys. 5.

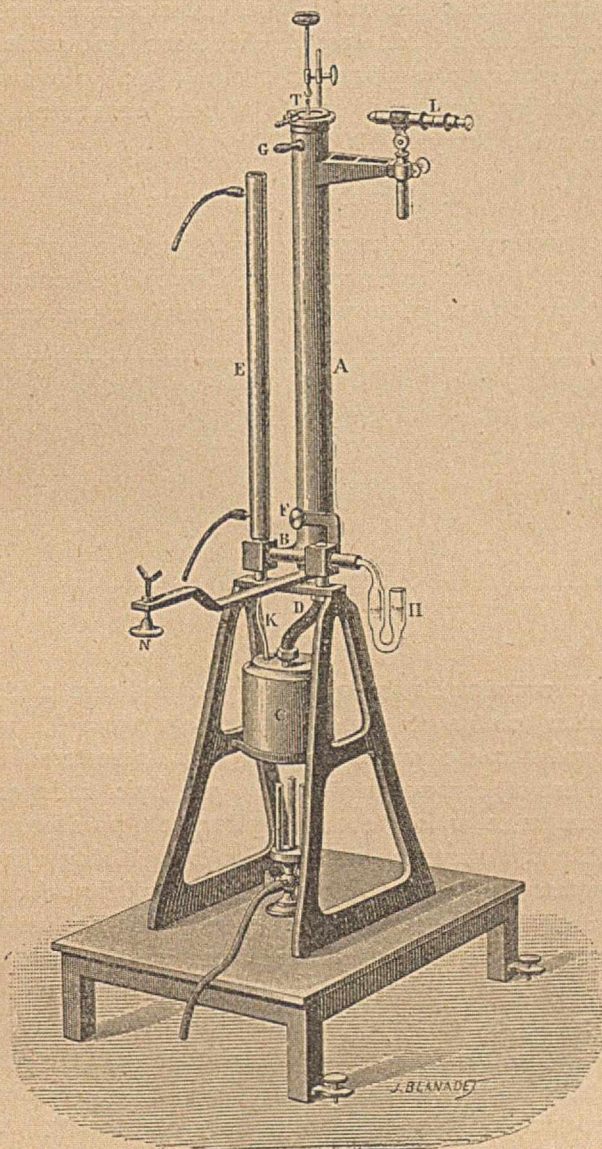
¹⁾ A. Michels i F. Coeterier. Koninklijke akad. Amsterd. Proceedings Vol. XXX N. 9 (1927).

²⁾ Jeżeli krzepnięcie nastąpi wcześniej, wskazuje to na niedostateczne oczyszczenie wody i przyrządu.

Przyrząd ten posiada jedną bardzo ważną zaletę: daje możliwość dokładnego reprodukowania temperatury; czy ta temperatura równa się ściśle $0,007^{\circ}$, trudno przesądzić; wydaje się słusznym twierdzenie autorów, że rozpuszczalność szkła nie może wywołać znaczniejszych odchyień.

6. *Przyrząd do oznaczania punktu 100° .*

Do oznaczania punktu 100° posługiwałem się przyrządem skonstruowanym przez p. P. Chappuis dla Międzynarodowego Biura Miar i Wąg (Rys. 6).



Rys. 6.

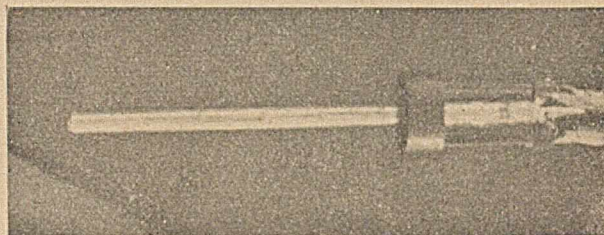
W ogólnym zarysie przebieg oznaczania tego punktu jest następujący: badany termometr umieszcza się w rurze o podwójnych ścianach, zamkniętej u góry membraną gumową z otworem nieco mniejszym od średnicy termometru; kociołek *C* z wrzącą wodą umieszczony jest poniżej tej rury i połączony z nią grubą rurą kauczukową *D*. Para unosi się do góry, wypełniając przestrzeń wewnętrzną rury *A*, otacza termometr, przechodzi do przestrzeni zewnętrznej a następnie do chłodnicy *E*, poczem ciecz skroplona wraca przez rurkę *K* do kociołka.

Rura *A* umieszczona jest na osi wewnątrz próżnej, połączonej z łożyskiem, a to ostatnie z chłodnicą; dzięki temu wskazania termometru można oznaczać zarówno w pozycji poziomej, jak i pionowej.

Przyrząd ten był używany jedynie w celu oznaczenia punktu 100° termometru ze skalą powyżej 100° .

7. Termometry oporowe.

Termometry platynowe, przeznaczone do porównania z termometrami wzorcowymi, zostały wykonane przez firmę Cambridge Instr. Comp. i były skonstruowane podobnie, jak zwykle termometry czterozaciskowe (rys. 7).



Rys. 7.

Osnowę termometru stanowią dwie płytki mikowe złożone nakrzyż. Druć z najczystszej platyny Herausa o przekroju około 0,1 mm nawinięty jest bifilarnie wzdłuż części krzyża mikowego, na przestrzeni około 35 mm. Nawinięcie to jest wykonane luźnie, żeby nie było żadnych napięć mechanicznych; na micy w odstępach regularnych porobione są nacięcia, które uniemożliwiają przesuwanie się zwojów. Każdy z końców spirali platynowej przylutowany jest do dwóch grubych (0,5 mm) drutów również platynowych; druty te, poprowadzone są wzdłuż krzyża mikowego, który izoluje je wzajemnie, oraz przechodzą przez sześć krążków, w dalszym ciągu uniemożliwiających wszelkie zetknięcia się drutów.

Cała ta część termometru otoczona jest płaszczem o formie rurki szklanej średnicy około 10 mm, a długości mniej więcej 23 cm; oba końce tego płaszcza są zatopione, lecz jeden z nich posiada na zakończeniu pięć krótkich odgałęzień: przez cztery przechodzą wtopione druty

platynowe od spirali, a piąty służył do wywakuowania z wnętrza powietrza i wilgoci, a następnie napełnienia płaszczki suchym azotem. Ciśnienie wewnątrz w temp. 20° wynosi około pół atmosfery.

Na płaszcz nasadzona jest głowica z trwałej masy, do której przymocowane są cztery mosiężne pręciki, posiadające u góry nieduże wyżłobienie wypełnione stopem łatwotopliwym. Druty platynowe są przylutowane do tych kontaktów (pręcików) miedzianych; stop natomiast służy do przymocowywania przewodników, prowadzących do przyrządów pomiarowych.

Termometr ten posiada zwój platyny hermetycznie zamknięty, co usuwa wszelkie niebezpieczeństwo wpływu wilgoci. Natomiast wadą jego jest niższe ciśnienie, jakie panuje wewnątrz; w niższych temperaturach, gdy mamy przewodnictwo słabsze, istnieje niebezpieczeństwo opóźnienia się termometru.

Wszystkie zlutowania, jakie przyrząd posiada, rozmieszczone są symetrycznie, dzięki czemu powstające prądy termoelektryczne mają kierunki przeciwne i prawie równoważą się wzajemnie; naturalnie zupełnie wyeliminować ich nie można. Wypadkowa jednak prądów termoelektrycznych i całego przyrządu do pomiaru oporu jest naogół stała i jeśli zmienia się, to nie raptownie.

Opór obu badanych przez mnie termometrów wynosił w punkcie 0° przeszło 51 ohmów, tak że przyrost oporu na 100° sięga 20 ohmów.

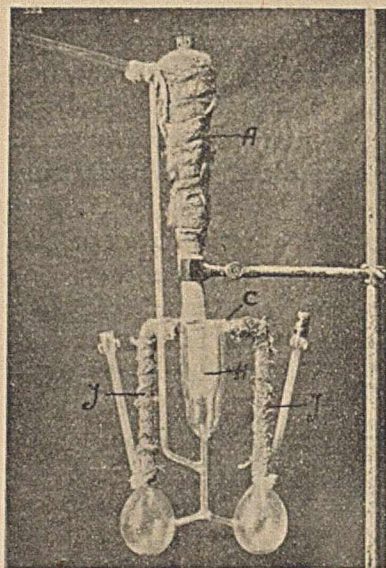
8. Ebuljoscopy.

Zadaniem mojem było porównanie termometrów oporowych z termometrami wzorcowymi Międzynarodowego Biura Miar i Wag zapomocą metody ebuljoskopowej. Nadmienić należy, że Biuro, jeśli nie uwzględnić prac p. Chappuis i Harkera, wogóle z termometrami platynowymi dotąd nie pracowało i nie miało wobec tego własnej w tym kierunku opracowanej metody. Zastosowanie zwykłych ebuljoskopów prof. W. Świętosławskiego¹⁾ było w danym razie niemożliwe z powodu konieczności wprowadzenia znacznej i niepewnej poprawki na wystający słup rtęci. Trudność polega tu na tem, jak oznaczyć średnią temperaturę trzonu termometru wystającego ponad poziom wrzącej cieczy. Zastosowanie „tige correctrice“ zaproponowanego przez p. E. Guillaume²⁾ nastroczało sporo trudności technicznych, a pozatem wydawało mi się, że należałoby uprzednio gruntowniej przestudjować sam sposób postępowania z temi przyrządami.

1) W. Świętosławski i W. Romer. Bull. Acad. Sci. Polonaise (A) 59, (1924).
W. Świętosławski. Roczniki Chem. 7, 30 (1927); 9, 266 (1929). Bull. Soc. Chim. (4) 41, 717 (1927).

2) Ch. E. Guillaume. Z. f. Instrumentenk. 12, 60 (1892).

Wobec tego zdecydowałem się zmodyfikować ebulojoskop prof. W. Świątosławskiego; na rys. 8 przedstawiony jest jeden z typów przekształconego ebulojoskopu. Długa rura *A* otacza termometr prawie do górnego poziomu słupa rtęci; wystająca część termometru nie przekracza 1,5^o; osiąga się to w ten sposób, że ebulojoskop w punkcie *A*



Rys. 8.

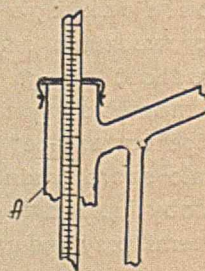
nej rurki *J*. Otworki, przez które tryskała ciecz, rozmieszczono jeden prawie na wprost drugiego. Przyrząd ten miał pewną zasadniczą wadę: pozwalał on na mierzenie temperatury wrzenia tylko pod ciśnieniem atmosferycznym lub bardzo bliskim niego, a to dlatego, że zamknięcie było mało szczelne i że długość rury *A* była stała. Pierwszą z tych przyczyn możnaby było usunąć, znajdując inne lepsze zamknięcie; druga jednak była nie do uniknięcia, a to pociągało za sobą wystawianie znacznego słupa rtęci o nieokreślonej ściśle temperaturze samego termometru.

Ta niezmiennosc długości rury, obejmującej trzon, termometru była przyczyną jeszcze jednej komplikacji; należało bowiem posiadać cały komplet ebulojoskopów niemal po jednym dla każdej cieczy.

Pracując z opisanym ebulojoskopem (nazwijmy go typ Nr. 1) nie zre-

(rys. 9) był zamykany cienką membraną kauczukową z małym otworem; przy pomiarach temperatur ponad 150^o używano jednak zamiast membrany—korek. Przez otwór membrany lub korka przechodził (szczelnie) termometr. Długość rury *A* była tak dobierana, żeby podczas pomiaru danej temperatury rezerwuar termometru rtęciowego znajdował się w przestrzeni *H* mniej więcej tuż pod otworem *C*, przez który tryska wrząca ciecz. W tej samej przestrzeni znajduje się wtopiona w przyrząd próbówka, która służy, jako kąpiel rtęciowa dla termometru oporowego.

Przestrzeń *H* nawet przy pewnym spłaszczeniu wypadła dosyć duża. Aby mieć zupełną pewność, że będzie tu panowała dokładnie temperatura wrzącej cieczy zwiększono jej dopływ przez dodanie jeszcze jednego ebulojera i jed-



Rys. 9.

zygnowano zupełnie z tonometrii i stosowano podczas doświadczeń zmianę ciśnień w granicach kilku milimetrów. Oddawało to bardzo cenne usługi, gdyż pozwalało na robienie kilku, wprawdzie bliskich siebie, lecz różnych odczytań dla każdej cieczy i dla każdego termometru rtęciowego.

Chęć operowania większymi różnicami ciśnień zarzucona jednak nie została. Podany na rysunku 11 drugi typ (Nr. 2) używanych ebuljoskopów idzie właśnie po tej myśli.

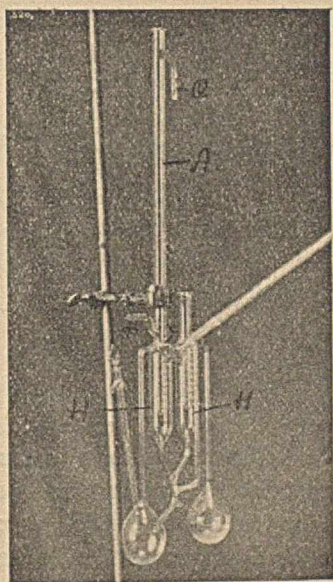
Mamy tu dwie przestrzenie H jedną obok drugiej; każda z nich posiada swój ebuljer; powstająca para przez rurę, łączącą te przestrzenie, dostaje się do wspólnej chłodnicy, skąd wraca skroplona ciecz przez rozgałęziającą się rurkę do obu ebuljerów.

Do obu przestrzeni wtopione są probówki: jedna służy dla termometru oporowego, a druga dla termometru rtęciowego; ta ostatnia u góry posiada przewężenie niewiele różniące się od średnicy rezerwuaru termometru. Do tej samej probówki przytopiona jest rura A zaopatrzona u dołu w rurkę dopływową P dla wody, a u góry w wylotową Q . Do probówki wlewamy dokładnie tyle rtęci, że po zanurzeniu termometru do ustalonego z góry punktu wypełnia ona probówkę do wspomnianego przewężenia e .

Na termometr nasadzamy cienką, lecz sprężystą płytkę gumową o średnicy nieco mniejszej od średnicy rury A ; płytka ta zaznacza punkt, do którego termometr ma być zanurzony w rtęci, a co najważniejsze służy, jako izolator w wymianie ciepła między rtęcią a wodą, która podczas doświadczenia przepływa przez rurę A . Ponadto aparatura zaopatrzona jest w przyrządy do mierzenia temperatury wody dopływającej i wypływającej.

Znając wysokość słupa rtęci w probówce oraz słupa wody ponad nią, można obliczyć poprawkę na ciśnienie zewnętrzne, a znając temperaturę wody przy wejściu i wyjściu z rury A można obliczyć średnią temperaturę i dostatecznie dokładną poprawkę na wystający słup rtęci termometru.

Tu można stosować tonometrię w granicach wytrzymałości przyrządu, a ten sam przyrząd może służyć do badań z szeregiem różnych cieczy. Ilość tych cieczy jednak jest ograniczona, bo między tempe-



Rys. 10.

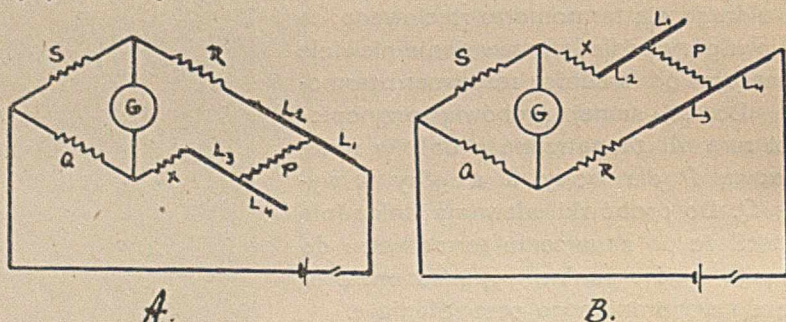
raturą kąpeli rtęciowej a temperaturą wody, przepływającej ponad nią nie może być różnicy większej aniżeli 50°, gdyż w przeciwnym razie powstaje niebezpieczeństwo pęknięcia termometru na granicy rtęci i wody. Niemniej przeto ebuljoskop ten znakomicie ułatwia pracę.

W pracy mej nad porównaniem termometrów stosowane były oba opisane wyżej typy ebuljoskopów, lecz przeważnie pierwszy.

9. Opis mostka różnicowego Smitha.

Mostek różnicowy F. Smitha ¹⁾ jest udoskonaloną modyfikacją mostka Wheatstone'a; przy użyciu galwanometru o wysokiej czułości i prądu o natężeniu 0,010 amp. można oznaczać zmiany oporu, wynoszące 0,00002 ohma.

Jest to przyrząd do wysoce precyzyjnych pomiarów oporu, a więc i temperatur zapomocą termometru oporowego. Schemat tego przyrządu podany jest na rys. 11.



Rys. 11.

Mostek składa się z trzech oporów Q , S i R , które stanowią jego zasadnicze trzy ramiona, czwarte ramię składa się z oporu mierzonego P i oporu równoważającego x . W skład tegoż ramienia wchodzi zatem opór L_3 przewodnika, łączącego jeden koniec oporu mierzonego P z przyrządem, natomiast opór L_2 drugiego przewodnika, łączącego drugi koniec oporu P , stanowi jedno ramię wspólnie z R .

Mostek posiada specjalny komutator, który daje możność zmiany wzajemnego ustawienia oporów zasadniczych i przewodników, jak to widzimy na rys. 11.

Matematycznie te dwie kombinacje można wyrazić, jak następuje:

$$S/Q \cdot (x' + L_3 + P) = R + L_2.$$

$$Q/S \cdot (x'' + L_2 + P) = R + L_3.$$

Opory przewodników, doprowadzających prąd L_1 i L_4 , do równań tych nie wchodzi.

¹⁾ F. E. Smith, Nat. Phys. Lab. Collected. Res Rep. 9, 219 (1913).

Jeżeli opory Q i S zostaną dobrane tak, że stosunek ich będzie bardzo bliski jedności, to z równań tych

$$P = R - (x' + x'') : 2.$$

Jak widzimy, ani L_2 ani L_3 nie wpływają na wynik pomiarów.

Aby takie rozumowanie było słuszne, należy tak dobierać opory L_2 i L_3 , aby były jaknajmniejsze, a co jeszcze ważniejsze, aby były sobie niemal równe; następnie przewodniki te muszą być blisko jeden obok drugiego, a wówczas zmiany wywoływane w ich oporach naskutek wpływów zewnętrznych będą prawie jednakowe; wreszcie należy dbać o to, co nie przedstawia wielkiej trudności, aby zmiana wpływów zewnętrznych nie następowała raptownie.

Bardzo proste obliczenia wykazują, że możliwe wpływy zewnętrzne i pewna nierówność między Q/S a 1 nie mają znaczenia przy ocenie wyników pomiaru.

Przyrząd, którym posługiwałem się, posiadał $Q = 195,028$ ohma, a $S = 195,023$.

Gdy chodzi o pomiary do 48 ohmów, używa się $R = 49,995$, dla pomiarów oporów wyższych mostek posiada jeszcze $R = 199,980$ ohma.

Opory równoważące x umieszczone są w szereg, wykonane, jak i Q , S , R w formie zwojów z manganinu i włączane zapomocą styków rtęciowych. Opory poniżej 0,01 ohma są innej konstrukcji. Do otrzymania małych zmian służą tu trzy tarcze, z których pierwsza daje 10 oporów po 0,001 ohma, druga 10 po 0,0001 ohma i wreszcie trzecia 10 po 0,00001 ohma.

Kiedy wszystkie styki rtęciowe są krótko zwarte, a rączki na tarczach ustawione są na 0. 0. 0. opór x wynosi blisko 2 ohmy.

Jest rzeczą ważną wyrażenie R przez x przy obu położeniach komutatora A i B . Otrzymany rezultat Smith nazywa „środkiem mostka“. Pomiar ten należy wykonywać co pewien czas szczególnie, jeśli zachodzą zmiany temperatury otoczenia.

Ażeby można było oznaczać „środek mostka“ bez odłączania termometru oporowego, mostek zaopatrzone w urządzenie dodatkowe, które pozwala na krótkie spięcie dwóch końców przewodników L_2 i L_3 .

Galwanometr, który włączano w obwód, wykonany został również przez Cambridge Instr. Comp. typu „High Sensitivity, Special Winding“, Nr. 25956 i według świadectwa 1 mikroamper przy metrowej odległości lusterka od skali dawał odchylenie w $\text{mm} = 2320$, a 1 mikrovolt w tych samych warunkach 28,6 mm. Praktycznie czułość tego przyrządu jest taka, że gdy raz zrównoważony układ zmienimy przez powiększenie lub zmniejszenie x o 0,001 ohma, to lusterko galwanometru (w odległości 1 m od skali) przesunie się o 12 mm, jeśli prąd przepływający przez x wynosi 0,0025 amp.

Jako źródło prądu używany był akumulator; po włączeniu w obwód poza mostkiem oporu balastowego około 200 ohmów otrzymano prąd około 0,005 amp., a wobec tego przez każde odgałęzienie mostka przechodził prąd o natężeniu 0,0025 ampera.

Natężenie to można uważać za stałe bez względu na temperaturę, jaką mierzono; gdy opór termometru wzrasta, x należy zmniejszyć, a wtedy suma oporu jednego odgałęzienia pozostaje nadal bez zmiany. Jest to niezmiernie ważna zaleta tej metody pomiaru, ponieważ można w trakcie badań dokładnie reprodukcować te same natężenia prądu, jakie używano podczas skalowania danego termometru.

Wewnątrz mostek wypełnia się olejem; kąpiel ta wprowadzana jest w ruch zapomocą mieszała. Temperaturę kąpeli stale notujemy, co jest konieczne w celu wprowadzenia do wartości oporów poprawki i zredukowania wyniku do temperatury 20°.

10. Pomiar oporu termometru platynowego.

Mostek Smitha pomyślany został przede wszystkim do pomiarów oporu termometrów platynowych, w tym więc wypadku manipulowanie nim jest bardzo proste. Do czterech zacisków przymocowuje się końce grubego przewodnika, idącego do 4 styków na termometrze oporowym; do odpowiednich zacisków włączamy galvanometr i akumulator; w tej ostatniej gałęzi umieszczamy opornicę zatyczkową od 100 do 4000 ohmów i klucz.

Przed przystąpieniem do pomiarów puszczaemy w ruch motor, obracający mieszało. Opory R i x zamykamy na krótko. Galwanometr ustawi się w punkcie, jaki mu nadają termoogniwa, które normalnie powstają w układzie; punkt ten przyjmujemy za punkt zerowy. Następnie oznaczamy środek mostka przy obu położeniach komutatora, — otrzymujemy x_1 i x_2 ; termometr rtęciowy zanurzony do kąpeli olejowej wskazuje temperaturę oporów mostka; po wyznaczeniu środka mostka obrotem odpowiedniej rączki rozłączamy opory R i x i włączamy tem samem w obwód opór mierzony P oraz przewodniki L_2 i L_3 . Pozycja zerowa galwanometru z reguły nieco się zmienia, gdyż przytem powstaje inne wzajemne ustosunkowanie się termopar, istniejących w całym układzie. Następnie oznaczamy x_3 i x_4 dla obu pozycy komutatora.

Prąd, przepływający przez termometr, nieco go ogrzewa; do chwili ustalenia się równowagi cieplnej upływa około 30 sek. Wobec tego x należy dobierać zwykle trochę mniejsze; po zamknięciu klucza lusterko galwanometru porusza się zatem najpierw o kilka kresek w jednym kierunku, a później cofa się. Jeżeli x jest dobrane dobrze, to lusterko ustala się naprzeciwko 0. Naturalnie przy mierzeniu oporu termometru

należy postępować tak samo, jak przy jego skalowaniu, a szczególnie należy dbać, aby użyty prąd był o tem samym natężeniu.

Ponieważ we wszelkich układach, opartych na zasadzie mostka Wheatstone'a, czułość pomiaru jest proporcjonalna do $i \sqrt{w^1}$, gdzie i jest natężeniem, a w oporem termometru, celowa jest praca z prądem możliwie dużym. Zwiększanie tego natężenia ma jednak swe „optimum“, które przekraczamy, gdy ciepło Joule'a („grzanie się termometru“), staje się zbyt znaczne²⁾. Dla termometrów platynowych opisanych w § 7, optimum takie zostało określone na 0,004 amp., jednak dla większej pewności i szybkości pomiarów, używano prądu 0,0025 amp.; przy tem bowiem natężeniu ciepło Joule'a występuje wyraźnie, lecz pomiaru nie utrudnia.

Zanim nie zostanie znaleziony właściwy x konieczne jest włączanie możliwie dużego oporu balastowego, np. 10000 ohmów. Dzięki temu przez układ przepływa prąd bardzo słaby i lusterko galwanometru nie będzie zbyt wyzucane wbok.

Przypuśćmy, że przy oznaczaniu środka mostka w obu pozycjach komutatora otrzymaliśmy opory równoważące, które wynoszą x_1 i x_2 a przy mierzeniu temperatury x_3 i x_4 ; do tych wyników wprowadzić należy poprawkę na kaliber tych oporów, z jakich złożone są x_1, x_2, x_3 i x_4 , co daje w wyniku x_1', x_2', x_3', x_4' . Środek mostka będzie wtedy się równał: $(x_1' + x_2') : 2 = R$, a opór równoważący $x = (x_3' + x_4') : 2$.

Wobec tego opór mierzony $P = R - x$. Ostateczną wartość liczbowa mierzonego oporu otrzymujemy po zredukowaniu P do temperatury 20°.

11. Porównywanie termometrów platynowych z termometrami rtęciowymi.

Opór termometrów platynowych w temperaturze 0° oznaczano w przyrządzie Międzynarodowego Biura Miar i Wag, opisanych w § 5. Rzecz jasna, że w punkcie 0° nie można porównywać termometru elektrycznego z termometrami wzorcowymi.

Podczas oznaczania punktu 0° stwierdzono, że mierzony opór pozostawał niezmienny w ciągu kilkunastu minut, a czasami pół godziny; dalej następował bardzo powolny wzrost oporu.

Opory tego samego termometru oznaczone w odstępach kilku dni różniły się jednak między sobą; tak samo nie było równości wyników liczbowych, jeżeli wykonywano 2 oznaczenia jedno po drugim, lecz w lodzie struganym z różnych bloków. Wskazywałoby to na pewne za-

¹⁾ W. Jaeger, Z. f. Instrumentenk. 26, 69 i 278 (1906).

²⁾ Chree, Roy-Soc. Proc. 67 (1900), F. Smith, Phil. Mag. (1912).

nieczyszczenia w lodzie, bądź też na pewne usterki w przyrządzie. Należy zaznaczyć, że lód zawsze był w pewnej mierze sprawdzany na czystość, przez zadawanie wody, otrzymanej z tego lodu, azotanem srebra, jednak nigdy nie stwierdzono obecności chlorku.

Punkt 0° dla termometru N. 122597 oznaczano dziewięciokrotnie i otrzymano następujące rezultaty:

Pomiar	1	—	51,30484
"	2	—	432
"	3	—	448
"	4	—	409
"	5	—	362
"	6	—	400
"	7	—	442
"	8	—	471
"	9	—	431

Rezultat średni — 51,30431 = R_0 zmierzone.

Ten sam punkt dla termometru N. 122596 oznaczono tylko 5-krotnie, przyczem pomiar 5 wykonany był w tym samym lodzie i w tych samych warunkach, co 8 dla termometru poprzedniego.

Pomiar	1	—	51,15903
"	2	—	16162
"	3	—	16004
"	4	—	16017
"	5	—	16090

Rezultat średni — 51,16035 = R_0 .

Po upływie kilku miesięcy w Brukselli a później w Warszawie robiłem oznaczenia punktu $0,007^{\circ}$ w przyrządzie A. Michelsa (§ 5) i otrzymałem następujące wyniki:

	Term. N. 122597	N. 122596	
1.	51,30515	51,16142	w przyrządzie posiad. przez Międzynarodowe Biuro wzorc. Fizykochemicznych.
2.	60	29	
3.	39	28	
	<u>Średni 51,30538</u>	<u>51,16133</u>	
1.	51,30531	51,16102	w przyrządzie posiad. przez Zakład Chem. Fiz. Polt. Warszawskiej.
2.	498	127	
3.	537	116	
	<u>Średni 51,30522</u>	<u>51,16115</u>	

Z przytoczonych rezultatów wynika, że między pomiarami oporu, wykonanymi w jednym i tym samym przyrządzie syst. Michelsa, panuje daleko większa zgodność, aniżeli przy oznaczaniu punktu 0° w topniejącym lodzie.

Termometry elektryczne porównano w temperaturze pokojowej z dwoma termometrami wzorcowymi NN. T. 4327 i T. 4330. Doświadczenia te wykonywano dla każdego termometru oporowego osobno, w specjalnym korycie z wodą, stosowanem przez Międzynarodowe Biuro Miar i Wag do wzajemnego porównywania termometrów rtęciowych¹⁾.

Na jedno odczytanie oporu termometru elektrycznego wypadają dwa odczytania temperatury na termometrach rtęciowych (po jednym na każdym).

Temperatura w korycie zmieniała się bądź sama, bądź też umyślnie wywoływano bieg jej przez wrzucanie kawałków lodu lub dolewanie ciepłej wody; odczytywania robiono w odstępach kilku minut, aby różnice temperatury zaznaczyły się wyraźniej. Po kilku pomiarach termometry wzorcowe obracano dokoła osi o 180° i następnie tak samo odczytywano temperaturę kilkakrotnie, lecz mając podziałki od dołu.

Ostateczne wyniki liczbowe pomiarów w temperaturze pokojowej po wprowadzeniu wszelkich poprawek są następujące:

term. N.	ilość odcz.	śr. temp.	
T. 4327	14	10,7163°	dla term.
T. 4330	14	10,7169°	N. 122597
<hr/>			
$T_1 = 10,7166^\circ \quad R_1 = 53,47618$			
T. 4327	43	18,5651°	dla term.
T. 4330	43	18,5723°	N. 122596
<hr/>			
$T_1 = 18,5687^\circ \quad R_1 = 54,91248$			

Następnie termometr platynowy N. 122597 porównano z dwoma termometrami wzorcowymi w temperaturze wrzenia eteru i alkoholu, posługując się ebuljoskopem typu pierwszego, a termometr N. 122596 w temperaturze wrzenia eteru, acetonu i mieszaniny azeotropowej alkohol-benzen, w ebuljoskopie typu 2. Wobec tego, że w ebuljoskopie można było umieścić jednocześnie jeden termometr oporowy i tylko jeden termometr rtęciowy, eksperyment z każdą cieczą wykonywano osobno dla każdego z termometrów wzorcowych.

Ponieważ w temperaturach mniej więcej do 80° śmiało można nie obawiać się destylacji rtęci do górnej części kapilary termometru rtęciowego, więc korzystano z tego i na jedno późniejsze oznaczenie 0° robiono cały szereg odczytań temperatury, zmieniając lekko ciśnienie wewnątrz ebuljoskopu; ponadto każdą taką serję dzielono na dwie części; jedną, gdy podziałki na termometrze rtęciowym znajdują się od strony lunety, a drugą gdy termometr ten obrócony jest dokoła swej osi o 180°. W ostatecznych obliczeniach brano średnią temperaturę z odczytań w obu pozycjach termometru.

¹⁾ Opis tego koryta jest w pracy Ch. Guillaume'a cyt. na str. 332.

Pomiary oporu wykonywano jednocześnie z odczytywaniem temperatury. Po zakończeniu serji pomiarów oznaczano punkt 0° użytego termometru rtęciowego.

Poniżej zestawione są otrzymane wyniki liczbowe porównań:

1) w temperaturze wrzenia eteru:

N. term.	ilość odcz.	śred. temp.	opór term. N. 122597
T. 4327	10	34,0503°	58,18104
T. 4330	10	34,0451°	58,18076
		$T_2 = 34,0477^\circ$	58,18090 = R_2
			opór term. N. 122596
T. 4327	10	34,1194°	58,03554
T. 4327	10	34,6221°	58,13597
T. 4330	10	34,7026°	58,15471
T. 4330	10	34,0227°	58,01604
		$T_2 = 34,0227^\circ$	58,08557 = R_2

W przypadku porównywania termometru N. 122596 ilość odczytań była dlatego dwukrotnie większa, że stosując ebuljoskop typu 2, można było przez zmianę ciśnienia wewnątrz układu znacznie zmieniać temperaturę.

2) Porównywanie w temp. wrzenia acetonu:

N. term.	ilość odcz.	śred. temp.	śr. opór term. N. 122696
B. 14674	10	55,7747°	62,36301
B. 14674	10	56,6329°	62,60036
B. 14675	10	57,2291°	62,65238
B. 14675	10	55,5715°	62,32372
		$T_3 = 56,3860^\circ$	62,48487 = R_3

3) Porównywanie w temp. wrzenia mieszaniny alkoholu i benzenu o składzie bliskim do azeotropowego:

N. term.	ilość odcz.	śred. temp.	śr. opór term. N. 122596
B. 14674	10	65,4474°	64,29235
B. 14674	10	66,5960°	64,52105
B. 14675	10	65,9720°	64,39649
B. 14675	10	65,2362°	64,24967
		$T_4 = 65,8129^\circ$	64,36489 = R_4

4) Porównywanie w temp. wrzenia alkoholu (rektyf.):

N. term.	ilość odcz.	śred. temp.	śr. opór term. N. 122597
B. 14674	10	77,7273°	66,89637
B. 14675	10	77,8417	66,92000
		$T_3 = 77,7845^\circ$	66,90818 = R_3

Porównanie w temp. wrzenia wody wykonywano tylko w ebuljoskopie typu 1. Ponieważ wystająca część słupa rtęci jest bardzo mała, o co

zresztą dbano, powstawało niebezpieczeństwo destylacji rtęci, która w temperaturze wrzenia wody posiada dość znaczną prężność pary. Pomiar wykonywano jaknajszybciej i ograniczano się zasadniczo do dwóch różnych odczytań. Tak było podczas doświadczeń z termometrem oporowym Nr. 122597; podczas porównywania termometru Nr. 122596 ostrożności te posunięto jeszcze dalej: robiono tylko jeden pomiar i niezwłocznie oznaczano punkt 0° , następnie tym samym termometrem robiono drugi pomiar i ponownie oznaczano 0° . Poniżej podane jest zestawienie otrzymanych rezultatów:

N. term.	ilość odcz.	śred. temp.	śr. opór term. N. 122597
4330 T.	2	99,7377 ^o	71,24185
4327 T.	2	7306	24162
14674 B.	2	7268	24055
14675 B.	2	7369	24100
4327 T.	2	8550	26765
4330 T.	2	8526	26750
14674 B.	2	8350	26495
14675 B.	2	8397	26450
14674 B.	2	5726	21215
4327 T.	4	5842	21415
4330 T.	2	5862	21410
14675 B.	2	5786	21205
4327 T.	2	5769	21202
		$T_4 = 99,7086^{\circ}$	$71,23800 = R_4$
śr. opór term. N. 122596			
4327 T.	3	100,0792 ^o	71,13258
4330 T.	3	0690	13000
14674 B.	2	0717	13230
14675 B.	2	0794	13281
4327 T.	1	99,8300	08129
4330 T.	1	8177	07938
14674 B.	1	8140	07827
14675 B.	1	8232	07835
		$T_5 = 99,9480^{\circ}$	$71,10562 = R_5$

Każdemu pomiarowi temperatury odpowiadał jeden pomiar oporu.

W trakcie doświadczeń w temperaturach nieprzekraczających 100° nie było trudności ze stałością temperatury w przestrzeni T_H ; zmieniała się ona jedynie w zależności od zmiany ciśnienia.

Nieco gorzej było podczas porównywań w temperaturze wrzenia anizolu i ortotoluidyny; do doświadczenia użyto produkt handlowy, a minimalne zanieczyszczenie tych cieczy, w pierwszym rzędzie wodą, pociągały za sobą dostrzegalne wahania temperatury szczególnie w przypadku ortotoluidyny. Ponieważ przeznaczone do pomiarów termometry wzorcowe były wypełnione gazem obojętnym, obawy destylacji rtęci nie było, do-

świadczenie mogło więc trwać dowolnie długo. Robiono więc z każdym termometrem rtęciowym możliwie dużo oznaczeń. Poza tem do porównań wzięto więcej termometrów wzorcowych niż poprzednio. Dzięki temu według wszelkiego prawdopodobieństwa, możliwy błąd powstały z powodu pewnej niestalości temperatury zredukowany był ostatecznie do minimum.

Dla każdego z użytych termometrów i po każdej serii pomiarów temperatur powyżej 100° , posługując się przyrządem opisanym w rozdziale 6-ym oraz barometrem, o którym była mowa w rozdziale 4-tym, oznaczano p. 100° , by stwierdzić, jakie zmiany zaszły w pozycji skali.

Poniżej podaję zestawienie wyników porównywania termometrów w temperaturach wrzenia anizolu i ortotoluidyny.

1) Porównanie w temp. wrzenia anizolu:

N. term.	ilość odcz.	śred. temp.	śr. opór term. N. 122597
T. 11176	10	153,2482 ^o	81,67687
T. 11177	10	153,1875	81,67603
T. 11184	10	153,2838	81,68593
T. 11178	10	153,2360	81,67717
T. 11182	10	153,1613	81,66993

$$T_5 = 153,2234^{\circ} \qquad 81,67719 = R_5$$

śr. opór term. N. 122596

T. 11176	10	153,1440 ^o	81,47285
T. 11177	10	153,1782	81,48268
T. 11178	5	153,0141	81,45123
T. 11182	10	153,1081	81,46974
T. 11184	10	152,9739	81,44473
T. 11178	10	152,9135	81,43002

$$T_6 = 153,0553^{\circ} \qquad 81,45854 = R_6$$

2) Porównanie w temp. wrzenia ortotoluidyny:

N. term.	ilość odcz.	śred. temp.	śr. opór term. N. 122597
T. 11176	10	199,7737 ^o	90,61583
T. 11184	10	199,8452	90,63579
T. 11177	10	199,7756	90,62433
T. 11178	10	199,8043	90,62743
T. 11177	10	200,1608	90,69757

$$T_6 = 199,8679^{\circ} \qquad 90,64019 = R_6$$

śr. opór term. N. 122596

T. 11176	5	199,9713 ^o	90,46149
T. 11177	5	199,8194	90,43001
T. 11178	5	199,8139	90,42848
T. 11182	5	199,8996	90,44794

$$T_7 = 199,8761^{\circ} \qquad 90,44198 = R_7$$

Każda z wyżej przytoczonych w tym rozdziale tabel zawiera, jako ostateczny rezultat doświadczenia, średnią ze wszystkich oznaczeń temperatury, wykonanych zapomocą kilku termometrów wzorcowych oraz średnią ze wszystkich oporów, odpowiadających tym temperaturom.

Pierwsze dwie kolumny następujących dwóch tablic dają nam zestawienie tych ostatecznych rezultatów dla każdego z termometrów platynowych osobno.

Term. N. 122597.				
T	$R_{zm.}$	$R_{obl.}$	$R_{zm.} - R_{obl.}$	ΔT
0	51,30431	51,30476	- 0,00045	- 0,0022 ⁰
10,717 ⁰	53,47618	53,47666	- 0,00048	- 0,0023
34,048	58,18090	58,18034	+ 0,00056	+ 0,0028
77,785	66,90818	66,90708	+ 0,00110	+ 0,0055
99,709	71,23800	71,23692	+ 0,00108	+ 0,0054
153,223	81,67719	81,68045	- 0,00326	- 0,0164
199,868	90,64019	90,63873	+ 0,00146	+ 0,0074

Term. N. 122596.				
T	$R_{zm.}$	$R_{obl.}$	$R_{zm.} - R_{obl.}$	ΔT
0	51,16035	51,16032	+ 0,00003	+ 0,0002 ⁰
18,589 ⁰	54,91248	54,91164	+ 0,00084	+ 0,0042
34,367	58,08557	58,08675	- 0,00118	- 0,0059
56,386	62,48487	62,48701	- 0,00214	- 0,0107
65,813	64,36489	64,36194	+ 0,00295	+ 0,0147
99,948	71,10562	71,10608	- 0,00046	- 0,0023
153,055	81,45854	81,45855	- 0,00001	- 0,0000
199,876	90,44198	90,44426	- 0,00228	- 0,0115

Zależność, jaka istnieje między oporem termometru elektrycznego i temperaturą, można wyrazić zapomocą następującego równania:

$$R_n = x + T_n y + T_n^2 z \dots \dots \dots (1)$$

bądź też, znacznie prościej, zakładając, że R_0 oznaczone zostało bardzo dokładnie i równa się x , a $R_n - R_0 = A_n$, w ten sposób

$$A_n = T_n y + T_n^2 z \dots \dots \dots (2)$$

Równanie (2) używane jest naogół bardzo często i szczególnie wówczas, gdy dla danego termometru platynowego ustalone zostały tylko trzy temperatury i odpowiadające im opory. Mając bogatszy materiał eksperymentalny nie należy tak zafiksowywać jednego z punktów krzywej (T, R) tembardziej, że jak widać z rezultatów, otrzymanych w temperaturze topnienia lodu, odchylenia między poszczególnymi pomiarami były wyraźne, a więc niema powodów do sądzenia, że R_0 było oznaczone ze znacznie większą dokładnością niż każde z R_n .

Wobec tego metodą najmniejszych kwadratów powiązано po siedem równań dla każdego z termometrów oporowych.

Z równań normalnych dla termometru N. 122597 otrzymano następujące współczynniki:

$$x = 51,304756; \quad y = 0,20299404; \quad z = 0,0000309872.$$

Obliczenia dla termometru N. 122596 różnią się od tych tylko tem, że nie wprowadzono do obliczeń rezultatów otrzymanych dla ortotolidyny. Sądziłem, że siedem innych punktów, które są dokładniej oznaczone, aniżeli pomiar w pobliżu 200°, wystarczy do scharakteryzowania zależności oporu tego termometru od temperatury. Natomiast doświadczenie z ortotolidyną w tych warunkach zostało potraktowane, jako kontrola otrzymanych rezultatów.

Z równań normalnych otrzymano dla tego termometru następujące współczynniki:

$$x = 51,160325; \quad y = 0,20258173; \quad z = -0,0000302197.$$

W literaturze fizycznej krzywe, charakteryzujące termometry oporowe, przedstawione są w formie następującej zależności:

$$R_n = R_0 (1 + \alpha T_n + \beta T_n^2).$$

Jeżeli założymy, że nasze $R_0 = x$, to otrzymamy współczynniki $\alpha = y/x$, $\beta = z/x$, zaś po podstawieniu otrzymanych liczb będziemy mieli:

Term.	R_0	α	β
N. 122597	51,30476	$3,95661 \cdot 10^{-3}$	$-0,603983 \cdot 10^{-6}$
N. 122596	51,16033	$3,95974 \cdot 10^{-3}$	$-0,590686 \cdot 10^{-6}$

Jeśli natomiast w równanie pierwsze na str. 349 podstawimy współczynniki x , y i z oraz szereg temperatur, otrzymanych dla danego termometru, to otrzymamy szereg $R_{obl.}$, które dadzą możliwość porównać jak dalece rezultat eksperymentu różni się od odpowiedniego punktu na krzywej (T , $R_{zm.}$).

W tablicach na str. 349 obliczone tak $R_{obl.}$ zestawione są w kolumnie 3-iej; kolumna 4-ta daje zaś różnice $R_{zm.} - R_{obl.}$ wyrażone w ohmach, a kolumna 5-ta podaje tę różnicę w stopniach.

Przy pobieżnej dyskusji tych tablic rzuca się w oczy większa zgodność, jaką osiągnięto w granicach od 0 do 100° przy porównaniu termometru N. 122597, aniżeli przy numerze 122596, mianowicie w pierwszym przypadku różnica między pomiarem a obliczeniem nie przekracza 0,0055°, natomiast w drugim przypadku sięga 0,0150°. Tłumaczyć to należy tem, że do porównań w temperaturach wrzenia eteru, acetonu i mieszanki alkohol-benzen zastosowano ebuljoskop typu 2 i trudno tu przesądzić, czy sposób obliczania poprawki na wystający słup rtęci był wadliwy, czy też były jakieś inne usterki. Jednak oznaczone punkty rozłożyły się symetrycznie do obliczonej krzywej, charakteryzującej termometr oporowy, co jest dla oceny rezultatów dodatnie.

Pozatem dla termometru N. 122596 osiągnięto większą zgodność w punkcie 100°, dzięki uniezależnieniu się od skutków destylacji rtęci.

Odchylenia nieco znaczniejsze, jakie wykazuje termometr N. 122597 w p. wrzenia anizolu, oraz N. 122597 i N. 122596 w p. wrzenia ortotoluidyny, mieszczą się w granicach błędu doświadczenia; należy uwzględnić w tym wypadku mniejszą dokładność termometrów rtęciowych dla temperatur od 100 do 200° i większe trudności w wykonaniu eksperymentu.

Termometr N. 122597 był wysyłany przez f. Cambridge Instr. Com. do Nat. Phys. Lab. i posiada świadectwo (8.III.1929) z którego wynika, że:

$$R_0 = 51,304 \text{ z dokład. do } 0,002 \text{ ohma}$$

$$R_{100}/R_0 = 1,38965, \text{ czyli}$$

$$R_{100} = 71,2946 \text{ z dokład. do } 0,0025 \text{ ohma}$$

$$\delta = 1,50 \text{ z dokład. do } 0,05.$$

(Spółcz. δ wyliczony został przez oznacz. 3 punktów: 0°, 50° i 100°. Używano do pomiarów prąd o natężeniu 0,004 amp.).

Porównyując te dane z otrzymanymi przez mnie można twierdzić, że dokładność skalowania termometrów przez porównanie z termometrami wzorcowymi, z zastosowaniem metody ebuljoskopowej, jest 5-krotnie większa aniżeli ta, jaką dają metody stosowane przez Nat. Phys. Lab.

Gdybyśmy zastosowali podczas skalowania ten sam prąd, jaki użyto w N. P. L., to jest 0,004 amp., to dokładność byłaby jeszcze większa, lecz pomiary bardziej kłopotliwe.

12. Wzajemne porównanie termometrów oporowych.

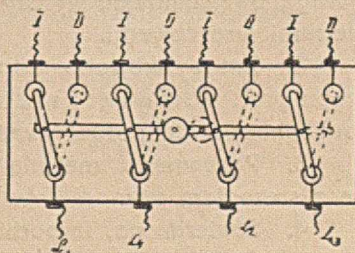
Pragnąc gruntowniej ocenić wartość otrzymanych rezultatów, wykonano wzajemne porównanie termometrów oporowych; w tym celu zastosowano dwa ebuljoscypy prof. W. Świętosławskiego, napełniając je tą samą cieczą; po doprowadzeniu tej cieczy do wrzenia winniśmy otrzymać w obu przyrządach jednakowe temperatury.

Robiono po kilka odczytań dla każdej temperatury a ponadto zmieniano termometry: t. j. ten, który był w jednym z ebuljoskopów, przenoszono do drugiego i odwrotnie.

Ponieważ bezpośrednio do mostka dołączać można tylko jeden termometr, zastosowano dodatkowy komutator (rys. 12) który dawał możliwość łączenia zacisków L_1, L_2, L_3, L_4 bądź z jednym, bądź z drugim termometrem bez żadnej przerwy w doświadczeniu.

Ogółem wykonano porównania w sześciu wrzących cieczach.

Należało przypuszczać, że między termometrami oporowymi będzie



Rys. 12.

większa zgodność, niż między każdym z nich a wzorcowemi. Istotnie, rezultat wzajemnego porównania termometrów platynowych przypuszczenia te potwierdził, a nawet przekroczone zostały wszelkie oczekiwania. Jak widać z poniższej tabelki, różnice we wskazaniach obu termometrów są naprawdę minimalne.

Ciecz	Term. 122597 — 122596
Eter	— 0,0019 ^o
Aceton	— 0,0009
Miesz. Al-benz.	+ 0,0033
Alkohol	— 0,0012
Woda	+ 0,0010
Anizol	+ 0,0026

Ponieważ różnice te nie mają charakteru systematycznego, można śmiało twierdzić, że są one jedynie wynikiem błędu doświadczalnego, a między obydwoma termometrami istnieje daleko idąca zgodność, tembardziej, że różnice wskazań każdego z nich w porównaniu ze średnią obu wskazań nie przekraczają 0,002^o.

Ta znaczna zgodność wskazań obu termometrów upoważnia do wyciągnięcia następujących wniosków:

a) metoda ebuljoskopowa i przyrządy ebuljoskopowe, jakimi posługiwano się przy porównaniu termometrów oporowych z rtęciowemi, dają wyniki zupełnie dobre.

b) pomiar temperatury, wykonany wycechowanym termometrem platynowym, jest bardziej dokładny, aniżeli pomiar zapomocą termometru rtęciowego.

Zestawienie wyników.

1. Opracowano metodykę porównywania termometrów platynowych z termometrami rtęciowemi wzorcowemi (Biura Międzynarodowego Miar i Wag), uwzględniając wymagania stawiane przy posługiwaniu się termometrami wzorcowemi.

2. Zmodyfikowano odpowiednio do potrzeb konstrukcję ebuljoskopu prof. W. Świętosławskiego i zaprojektowano dwa inne typy ebuljoskopów do porównywania termometrów.

3. Porównano metodą ebuljoskopową dwa termometry platynowe z szeregiem termometrów wzorcowych.

4. Stwierdzono, iż pomiar temperatury wykonanej wycechowanym termometrem oporowym jest bardziej dokładny, aniżeli zapomocą najlepiej wystudjowanego termometru rtęciowego.

5. Stwierdzono, że przyrząd Michelsa do oznaczania punktu +0,007^o daje możliwość reprodukowania tej temperatury z dokładnością do 0,0005^o.

Panu dr. Ch. E d. Guillaume, dyrektorowi Międzynar. Biura Miar i Wag, składam na tem miejscu serdeczne podziękowanie za oddanie do mej dyspozycji wszelkich potrzebnych mi w pracy środków naukowych oraz okazaną mi nader życzliwa opieką.

Bardzo wiele zawdzięczam p. A. Bonhoure, który nie szczędził mi nigdy swej pomocy.

Sèvres.

Międzynarodowe Biuro
Miar i Wag.

R é s u m é.

1. On a élaboré une méthode pour comparer des thermomètres en platine avec des thermomètres à mercure étalons (du Bureau International des Poids et Mesures), satisfaisant à toutes les conditions qui s'imposent lorsqu'on travaille avec des thermomètres étalons.

2. On a modifié la construction de l'ébullioscope de M. Świętosłowski conformément aux besoins de expériences et on a proposé deux autres types d'ébullioscopes adaptés spécialement à la comparaison de thermomètres.

3. On a comparé par la méthode ébullioscopique deux thermomètres en platine avec plusieurs thermomètres étalons.

4. On a constaté qu'à l'aide d'un thermomètre à résistance étalonné on peut déterminer la température avec une exactitude plus grande qu'avec n'importe quel thermomètre à mercure le mieux étudié.

5. On a constaté que l'appareil de M. Michels pour déterminer le point de $0,007^{\circ}$ permet de reproduire cette température à $0,0005^{\circ}$ près.

Sèvres.

Bureau International
des Poids et Mesures.

A. BONHOURE i AL. ZMACZYŃSKI.

Temperatura wrzenia wody, jako funkcja ciśnienia.

La température d'ébullition de l'eau en fonction de la pression.

(Otrzymano 28.III.31).

We wszelkich pracach termometrycznych i tonometrycznych, a zwłaszcza tych, gdzie posługujemy się termometrami hypsometrycznymi, jest rzeczą niezmiernie ważną znajomość zależności, jaka istnieje między temperaturą wrzenia wody i ciśnieniem, szczególnie w warunkach bliskich ciśnienia normalnego.

Dane, jakie znajdujemy w literaturze, dotyczącej tej kwestji, wykazują dość znaczne i trudne do wytłumaczenia rozbieżności.

Jeżeli np. obliczyć temperaturę wrzenia wody pod ciśnieniem 675 mm. i 800 mm. według Regnaulta (Brocha)¹⁾ i według P. Chappuis (Voleta)²⁾, to otrzymamy:

$$\begin{array}{rcl} \text{zgodnie z danymi R. - Br.} & 96,722^{\circ} \text{ wzgl. } 101,436^{\circ} & = 4,714^{\circ} \\ \text{" " Ch. - V.} & \frac{96,701}{+ 0,021} \quad \text{"} \quad \frac{101,449}{- 0,013} & = \frac{4,748}{= 0,034} \end{array}$$

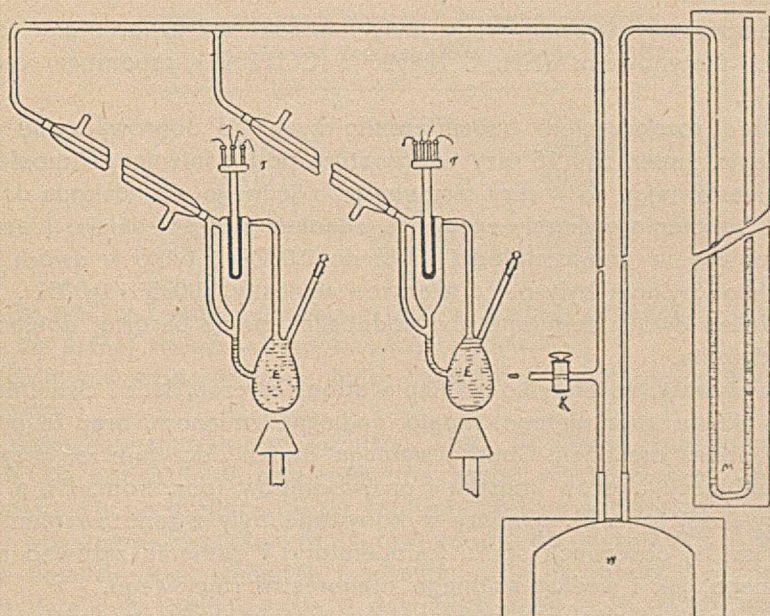
Z pierwszych danych liczbowych wypada, że zmiana ciśnienia od 675 do 800 mm. winna wywołać przyrost temperatury równy $4,714^{\circ}$, a z drugich wynika $4,748^{\circ}$, czyli na odcinku niecałych 5° powstaje różnica o $0,034^{\circ}$.

Wydawało się nam, że metoda opisana poniżej oraz środki, jakimi rozporządzaliśmy, pozwolą na wykonanie doświadczeń na tyle dokładnych, aby można było conajmniej zorjentować się, czyje dane należy uważać za bardziej ściśle.

¹⁾ O. Broch, Trav. et Mem. du Bureau Int. P. et M. 1, 43 (1881).

²⁾ Ch. Volet, " " " " " " " " 18, 11 (1929).

Aparatura, jaką posługiwaliśmy się w tym celu, przedstawiona jest na rysunku 1 i składa się z dwóch ebuljoskopów pojedynczych prof. W. Świętosławskiego¹⁾ (E), umieszczonych na jednym poziomie, zbiornika W o dużej pojemności oraz wodnego manometru różnicowego M. Przyrządy



Rys. 1.

te połączone są ze sobą zapomocą rur szklanych, tworząc jeden układ zamknięty; kran K umożliwia utrzymywanie wewnątrz układu bądź ciśnienia atmosferycznego, bądź też ciśnienia zwiększonego lub zmniejszonego w granicach, na jakie pozwala manometr wodny, t. j. ok. 75 mm Hg.

Zbiornik W służy do wyrównywania ciśnień wewnątrz układu i, jako manostat, zmniejsza efekt wszelkich pulsacyj, jakie mogłyby powstać na skutek wrzenia cieczy, bądź skraplania pary; również i zmiany temperatury otoczenia miały mniejszy wpływ na stan ciśnienia wewnątrz układu, ponieważ manostat był należycie odizolowany od wpływów zewnętrznych.

Działanie ebuljoskopu pojedynczego tego typu oraz jego konstrukcja są dostatecznie znane¹⁾. Należy tu nadmienić, że ebuljoskop podobnego typu zapewnia przy niezmiennem ciśnieniu stałość temperatury, panującej w przestrzeni B, nawet wówczas, gdy ilość dostarczanego ciepła, a więc przepływającej pary zmienia się w granicach dość szerokich.

Czułość przyrządów ebuljoskopowych na zmianę ciśnienia jest rów-

¹⁾ W. Świętosławski, *Roczniki Chem.* 7, 30 (1927); 9, 266 (1929).

niez znaczna; np. za ich pomocą z łatwością daje się zaobserwować różnicę temperatur wrzenia cieczy na stole i na podłodze. Ze względów powyższych prof. W. Świętosławski zaproponował pomiar ciśnienia, jako jedno z zastosowań ebuljoskopu pojedynczego (barometr ebuljoskopowy).

Temperatury wrzenia wody były mierzone wycechowanymi termometrami platynowymi (NN. C 122596 i C 122597) zapomocą mostka Smitha¹⁾.

Przed rozpoczęciem badań zasadniczych, po doprowadzeniu wody do wrzenia, zmierzono 16 razy temperaturę pod ciśnieniem atmosferycznym, przedstawiając co 4 razy termometry z jednego ebuljoskopu do drugiego. Obliczenia wykazały zgodność, zdaniem naszym daleko idącą, bo wahającą się w granicach od 0,0008° do 0,0024° i tylko w dwóch przypadkach odchylenia były nieco większe i wynosiły 0,0035° i 0,0052°. Średnia wskazań dwóch termometrów podnosiła jeszcze bardziej dokładność doświadczenia.

Zważywszy, że nie tylko ciśnienie atmosferyczne, lecz i ciśnienie wewnątrz układu zamkniętego, mogło podlegać zmianom, oraz że pomiar danego oporu mostkiem Smitha wymaga dwóch odczytań: raz przy jednej kombinacji oporów mostka i przewodników (poz. kom. A), a drugi raz przy innej (poz. B), pomiary wykonywane były z zanotowaniem momentu każdej obserwacji oporu (temperatury) i ciśnienia zarówno atmosferycznego, jak i według wodnego manometru rtęciowego.

Dla każdego ciśnienia mierzono dwukrotnie opory obu termometrów naprzemian, jak przy porównaniu dwóch termometrów elektrycznych.

N. dośw.	Czas	Term. 122596		Term. 122597		Temp. mostka
		opór x poz. A.	poz. B.	poz. A.	poz. B.	
7	10,08	126,78566				18,4°
	10,09		126,78763			
	10,11			126,60715		
	10,12				126,60945	
	10,15				126,60915	
	10,16			126,60662		
	10,18		126,78649			
	10,20	126,78430				

¹⁾ A. Zmaczyński, Roczniki Chem. 11, 327 (1931).

W pracy tej są podane: metoda, w/g której wspomniane termometry zostały porównane z termometrami wzorcowymi Międzynarodowego Biura Miar i Wag, opis przyrządów, jakimi posługiwano się, a więc termometru oporowego, precyzyjnego barometru Biura, mostka różnicowego Smitha i t. p. oraz sposób mierzenia oporów zapomocą tego mostka.

Podobne rezultaty, po wprowadzeniu niezbędnych poprawek ¹⁾, dają możliwość obliczenia oporów termometrów w chwili ściśle określonej. Przechodząc od średnich z oporów w pozycjach A i B do temperatur, dla powyższego przykładu otrzymano:

N. dośw.	Czas	Term. 122596	Term. 122597
7	10,9	100,4449°	
	10,12		100,4466°
	10,16		100,4487°
	10,19	100,4511°	
średnie:		100,4480°	100,4476°

Do obliczeń wzięto średnią z tych wszystkich oznaczeń z zaokrągleniem do jednej tysięcznej stopnia, czyli 100,448°.

Ciśnienie atmosferyczne było oznaczone zapomocą precyzyjnego barometru.

Wskazania manometru wodnego, który służył do oznaczania nadciśnienia lub podciśnienia były mierzone zapomocą katetometru z lunetą, zaopatrzoną w poziomnicę. Skala katetometru była dostatecznie dokładna, ażeby otrzymane rezultaty po sprowadzeniu do wysokości słupa rtęci miały precyzję tego rzędu, co i odczytania na barometrze. Pomiaru na barometrze były robione stale w odstępach od 4 — 16 minut, natomiast na manometrze prawie jednocześnie z każdym oznaczeniem oporu termometrów.

Zmierzone ciśnienia barometryczne po zredukowaniu do warunków normalnych zestawiono w postaci krzywej $p=f(\text{czasu})$ która dawała możliwość określenia wartości ciśnienia w każdym momencie odpowiadającym danemu pomiarowi oporu i stanowi ciśnienia wewnątrz układu.

Liczby otrzymane przy obserwacji manometru były przede wszystkim poprawiane przez uwzględnienie temperatury wody i skali katetometru i zredukowane do 0°; następnie wyrażano je w milimetrach słupa rtęci. Uwzględniano wreszcie nieznaczną poprawkę, wynikającą z różnicy poziomu wrzącej cieczy i barometru oraz manometru i barometru.

Doświadczenia były podzielone na 16 grup, licząc w każdej po 8 odczytań na mostku Smitha (jak widać z przykładu na str. 356) i tyleż na manometrze; w tym czasie ciśnienie, a więc i temperatura zmieniały się nieznacznie. Dla każdej serji obliczano jedną średnią temperaturę i średnie ciśnienie z krzywej wskazań barometru i ze wskazań manometru.

¹⁾ A. Z maczyński, Roczniki Chem. 11, 327 (1931).

Grupa	Ciśn.	temp.	$t_{zm.} - t_{obl.}$
9	683,43	97,048 ^o	- 0,001 ^o
16	685,49	97,131	0
10	698,92	97,667	+ 0,001
11	712,89	98,215	+ 0,001
12	727,31	98,772	+ 0,001
13	741,17	99,299	+ 0,001
14	755,79	99,843	- 0,002
8	757,10	99,892	- 0,002
6	786,62	100,970	- 0,001
7	772,13	100,448	+ 0,001
5	801,39	101,500	+ 0,003
4	817,36	102,058	+ 0,001
2	829,40	102,472	- 0,001
3	830,01	102,493	0
15	830,16	102,499	+ 0,001
1	832,44	102,574	- 0,002

Jak wynika z powyższego zestawienia, porządek doświadczeń był taki, że istniała możliwość kontroli, czy niema spóźniania się termometrów przy przejściu od ciśnienia wyższego do niższego i odwrotnie.

Liczby te zostały zużytkowane do wyliczenia metodą najmniejszych kwadratów następującej zależności:

$$\Theta = a + bp + cp^2 + dp^3.$$

Rozwiązanie równań normalnych dało następujące wartości niewiadomych:

$$a = 57,260204; b = 79,37221 \cdot 10^{-3}; c = 35,5273 \cdot 10^{-6}; d = 6,6930 \cdot 10^{-9}.$$

Naskutek drobnych błędów doświadczalnych temperatura wrzenia wody, jaka według tych współczynników wypada dla ciśnienia $p = 760$ mm. jest wyższa o 0,00147^o; o tę wielkość poprawiono współczynnik a i ostatecznie przyjęto wzór następujący:

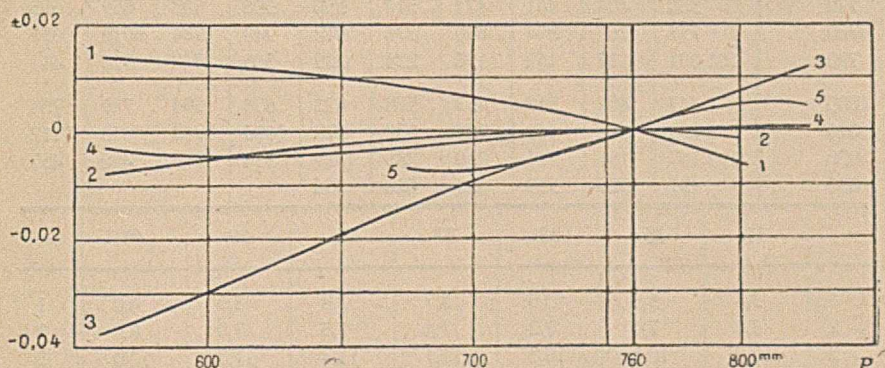
$$\Theta = 57,2587 + 79,3722 \cdot 10^{-3} p - 35,5273 \cdot 10^{-6} p^2 + 6,695 \cdot 10^{-9} p^3$$

Odchylenia, jakie istnieją między temperaturami otrzymanymi bezpośrednio z obserwacji, a obliczonymi według powyższego wzoru, podajemy w prawej kolumnie wyżej podanej tabelicy; wskazują one na zupełnie dostateczną zgodność, gdyż odchylenie największe dochodzi tylko do 0,003^o.

Ch. Volet¹⁾ porównał rezultaty otrzymane przez różnych badaczy. Poniżej przytaczamy część wykonanego przez niego zestawienia, odpowiadającą tym ciśnieniom, dla których słuszne jest nasze równanie.

¹⁾ Ch. Volet, Trav. et. Mem. du Bureau Int. des P. et M. 18, 11 (1929).

P mm	Regnault (Broch)	Wiebe	Chappuis (Volet)	Holborn Henning	Wärme- Tabellen	Zmaczyński Bonhoure
675	96,722	96,713	96,701	96,711	96,714	96,707
700	97,721	97,714	96,706	97,713	97,714	97,707
725	98,690	98,686	98,681	98,685	98,686	98,681
750	99,631	99,630	99,628	99,629	99,630	99,628
760	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000
775	100,546	100,547	100,550	100,548	100,547	100,550
800	101,436	101,441	101,449	101,443	101,442	101,447
825			102,326	102,315	102,314	102,319



Rys. Nr. 2.

Odchylenia w porównaniu z danymi Wärmetabellen: 1) Regnault, 2) Wiebe, 3) Chappuis, 4) Holborn i Henning i 5) Zmaczyński i Bonhoure.

Rys. 2 jest graficzną interpretacją tej tablicy. Liczby Regnaulta były przeliczone przez O. Brocha, jak również dane Chappuis pochodzą z nowych obliczeń, wykonanych przez Ch. Volet. Co się tyczy liczb podanych przez Wärmetabellen są te same, które znajdujemy w „Tables critiques internationales“ i powstały, jako rezultat dyskusji opartej na istniejącym w tym czasie materiale liczbowym z prac L. Holborna, F. Henninga i K. Scheela.

Równanie, wynikające z naszych doświadczeń, pozwala opracować poniższą tablicę, która podaje temperatury wrzenia czystej wody, jako funkcję ciśnienia. Tablica ta obliczona jest milimetr po milimetrze na odcinku ciśnień od 675 do 835 milimetrów.

P	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
670 mm						707	748	788	329	869
680	96,909	949	990	*030	*070	*110	*150	*190	*230	*270
690	97,310	350	390	430	470	509	549	589	628	668
700	707	747	786	826	865	904	943	982	*022	*061
710	98,100	139	178	217	256	295	333	372	411	450
720	488	527	565	604	642	681	719	758	796	834
730	872	911	949	987	*025	*063	*101	*139	*177	*215
740	99,252	290	328	365	403	441	478	516	553	591
750	628	666	703	740	778	815	852	889	926	963
760	100,000	037	074	111	148	184	221	258	294	331
770	368	404	441	477	514	550	586	623	659	695
780	731	767	804	840	876	912	948	984	*019	*055
790	101,091	127	162	198	234	269	305	340	376	411
800	447	482	518	553	588	623	658	694	729	764
810	799	834	869	904	938	973	*008	*043	*078	*112
820	102,147	181	216	250	285	319	354	388	422	457
830	491	525	559	594	628	662				

	34	35	36	37	38	39	40	
1	3,4	3,5	3,6	3,7	3,8	3,9	4,0	1
2	6,8	7,0	7,2	7,4	7,6	7,8	8,0	2
3	10,2	10,5	10,8	11,1	11,4	11,7	12,0	3
4	13,6	14,0	14,4	14,8	15,2	15,6	16,0	4
5	17,0	17,5	18,0	18,5	19,0	19,5	20,0	5
6	20,4	21,0	21,6	22,2	22,8	23,4	24,0	6
7	23,8	24,5	25,2	25,9	26,6	27,3	28,0	7
8	27,2	28,0	28,8	29,6	30,4	31,2	32,0	8
9	30,6	31,5	32,4	33,3	34,2	35,1	36,0	9

Streszczenie.

Wykonano pomiar temperatury wrzenia wody pod różnymi ciśnieniami w granicach od 683 mm do 832 mm Hg, posługując się ebullioskopami prof. W. Świętosławskiego oraz wycedowanymi termometrami oporowemi. Ciśnienie oznaczano zapomocą precyzyjnego barometru i wodnego manometru różnicowego. Z otrzymanych rezultatów wyprowadzone zostało równanie, które daje możność obliczenia temperatury wrzenia wody w zależności od ciśnienia.

Na zakończenie podano porównanie danych, otrzymanych przez różnych badaczy.

R é s u m é.

La température d'ébullition de l'eau a été mesurée sous différentes pressions comprises entre 683 mm et 832 mm de mercure, à l'aide des ébullioscopes de M. W. Świetoslawski et de deux thermomètres à résistance. Un baromètre à mercure de précision et un manomètre à eau ont permis de déterminer les pressions. Les valeurs déduites de ces observations ont été condensées dans une formule qui donne la température d'ébullition de l'eau en fonction de la pression. Comparaison avec les résultats obtenus par d'autres expérimentateurs.

Bureau International
des Poids et Mesures, Sévres.

H. LACHS i J. BICZYK.

O potencjale elektrokinetycznym *).

Sur le potentiel électrocinétique.

(Otrzymano 8.IV.31).

W literaturze spotykamy najsprzeczniesze dane, dotyczące mierzonej metodą potencjału przepływu wartości potencjału elektrokinetycznego czystej wody; właściwie na sprawę tę, pomimo całej jej ważności, nie zwrócono dotychczas dostatecznej uwagi.

Jak zmienia się potencjał elektrokinetyczny na pograniczu szkło-roztwór wraz z zawartością elektrolitu w wyższych stężeniach, jesteśmy mniej więcej doświadczalnie zorientowani. Natomiast skąpe i niezgodne z sobą są wiadomości w tym kierunku o roztworach rozcieńczonych. Freundlich i Ettisch¹⁾ znajdują na podstawie potencjału przepływu dla wielu roztworów wzrost potencjału elektrokinetycznego wraz ze stężeniem, osiągnięcie maksimum, i spadek przy dalszym wzroście stężenia. Daje się to pojąć ze stanowiska Sterna²⁾, który opierając się na teorii mocnych elektrolitów Debye'a i Hückela, przewiduje też taki przebieg tej zależności. Podług Kruyta i Van der Willigena³⁾, w przypadku chlorków metali alkalicznych potencjał elektrokinetyczny, mierzony również metodą potencjału przepływu, nie wykazuje naogół maksimum; jeżeli pominąć nikłe wzniesienie dla chlorku potasu, dodanie elektrolitu powoduje we wszystkich stężeniach spadek potencjału.

*) Rzecz przedstawiona Polskiej Akademji Umiejętności w dn. 2 czerwca 1930 r. przez czl. Wład. Natansona.

¹⁾ H. Freundlich i G. Ettisch, Z. physik. Chem. 116, 301, (1925).

²⁾ O. Stern, Z. Elektrochem., 30, 508, (1924).

³⁾ H. R. Kruyt i P. C. van der Willigen, Kolloid Z., 45, 307 (1928).

Metoda opisana w dawniejszych pracach¹⁾, a w ostatnich latach w kilku istotnych punktach, jak sądzimy, ulepszona, pozwalała przypuszczać, że w pomienionych wyżej sprawach uda nam się osiągnąć wyniki o charakterze bardziej ilościowym.

Metodyka pomiarów.

Zależność między potencjałem elektrokinetycznym a potencjałem przepływu jest, jak wiadomo, dana przez wzór Helmholtza

$$\zeta = \frac{E}{P} \cdot \frac{\pi \eta \kappa}{D}$$

gdzie ζ oznacza potencjał elektrokinetyczny, E — potencjał przepływu, P — ciśnienie, η — tarcie wewnętrzne, κ — przewodnictwo właściwe, wreszcie D stałą dielektryczną.

W metodyce pomiarów potencjału przepływu należy przedewszystkiem to mieć na względzie, że prądy powstające w tych warunkach są niezmiernie słabe. To też już w pierwszych naszych pracach²⁾ zwróciliśmy uwagę na to, że sprawa izolacji i przesłonięcia elektrostatycznego wszystkich części aparatu odgrywa tutaj pierwszorzędną rolę. W pracy niniejszej wszystkie części aparatury otoczone były przesłonami elektrostatycznymi; aby to umożliwić, skonstruowany został specjalnie mostek skrócony kołowy z dodatkowymi oporami³⁾.

Stosowaliśmy kapilary ze szkła jenajskiego normalnego 16^{III} długości 10 cm, średnicy wewnętrznej 0,026 do 0,032 cm, połączone z aparaturą przy pomocy niesmarowanych szlifów.

Pomiary prowadziliśmy przy niskich ciśnieniach, około 2 cm Hg; w tych warunkach przepływ odbywa się ściśle według prawa Poiseuille'a. Z pracy Grüneisena⁴⁾ wynika, że w kapilarach o wymiarach takich, jakie stosowano w naszej pracy, niewielkie (1⁰/₁₀₀) odstępstwa od prawa Poiseuille'a mogą powstać dopiero przy szybkości przepływu około 26 cm/sek., podczas gdy w naszych pomiarach w najszerzej z kapilar szybkość ta wynosiła około 8 cm/sek.

Według Kruyta potencjał przepływu nie jest ściśle proporcjonalny do ciśnienia. Potwierdziliśmy to spostrzeżenie w granicach niskich

¹⁾ H. R. Kruyt, *Kolloid Z.*, **22**, 81, (1918); H. Freundlich i P. Rona, *Sitz. preuss. Akad. Wiss.*, **20**, 397, (1920); H. Lachs i J. Kronman, *Bull. Intern., l'Acad. Polon. d. Sc. et L., Sc. M. A.*, (1925), 289; H. Lachs i J. Biczysk, *Physik. Z.*, **28**, 556, (1927); H. R. Kruyt i P. C. van der Willigen, *loc. cit.*

²⁾ H. Lachs i J. Kronman, *loc. cit.*; H. Lachs i J. Biczysk, *loc. cit.*

³⁾ Dokładny opis stosowanej tu metodyki znajduje czytelnik w pracy H. Lachsa i J. Biczyska, *Z. physik. Chem. (A)*, **148**, 441, (1930), opis mostka w pracy J. Biczyska, *Z. Instrumentenk.* **50**, 645, (1930).

⁴⁾ Grüneisen, *Wissensch. Abh. d. Phys. Techn. Reichsanstalt*, **4**, 15, (1905).

(1,2—3,7 cm Hg) ciśnien, przy których wartość E/P maleje nieznacznie ze wzrostem ciśnienia. Z tego względu pomiary prowadzone były przy stałym ciśnieniu.

Sprawa starannego oczyszczenia i przygotowania kapilary do pomiaru i znaczenia tych czynników dla osiągnięcia stałych wartości została omówiona w poprzednich pracach.

Błąd doświadczenia wynosił $\pm 2\%$ przy wyznaczaniu wartości E/P i do $\pm 1,5\%$ przy pomiarze przewodnictwa (naskutek wielkiego rozcieńczenia roztworów badanych). Dokładność oznaczenia wartości potencjału elektrokinetycznego ζ można więc oszacować na ± 3 — $3,5\%$.

Pomiary potencjału elektrokinetycznego dla wody.

Nie znając dokładnie wartości potencjału elektrokinetycznego, powstającego przy przejściu czystej wody przez kapilarę szklaną, nie można zdać sobie sprawy z przebiegu krzywej, wyrażającej zależność między tym potencjałem elektrokinetycznym, a stężeniem: istnienie maksimum na tej krzywej jest od tej wartości zależne. Tymczasem odnośne dane w literaturze bardzo od siebie odbiegają. Widzimy to z tablicy 1, w której dla pobieżnego zorientowania się zestawione są wartości ζ podane w ostatnich latach przez różnych badaczy.

T a b l i c a 1.

A u t o r	$\times 10^6 \Omega^{-1}$	ζ mV.	M e t o d a
Cameron i Oettinger ¹⁾	—	20 ⁴⁾	potencjału przepływu
Freundlich i Ettlich (l. c.)	—	14	" "
Hepburne ²⁾	$\left\{ \begin{array}{l} 1,0 \\ 8,0 \end{array} \right.$	49	elektroendosmozy
		170	
Fairbrother i Varley ³⁾	—	56	"
Kruyt i van der Willigen (l. c.)	1,12	102	potencjału przepływu

Jak wiemy z doświadczenia, tych dużych różnic nie należy kłaść na karb odmienności rodzajów szkła; nawet między wartością ζ dla kwarcu i dla zwykłego szkła niema wybitniejszych różnic⁵⁾. Tem mniej dotyczy to może danych powyższych, odnoszących się przeważnie do różnych gatunków szkła jenańskiego. Oczywiście, liczby powyższe zyskałyby na

¹⁾ A. Cameron i E. Oettinger, *Phil. Mag.* **18**, 586, (1909).

²⁾ H. C. Hepburne, *Proc. Phys. Soc. London*, **38**, 363, (1926).

³⁾ F. Fairbrother i H. Varley, *J. Chem. Soc.* **131**, 1584, (1927).

⁴⁾ Obliczone przy dowolnym założeniu, że $\kappa = 3 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}$

⁵⁾ H. Lachs i J. Kronman, *loc. cit.*; H. R. Kruyt i P. C. van der Willigen, *loc. cit.*

porównywalności, gdyby odnosiły się do kapilar chociażby o zbliżonych średnicach i dotyczyły jednakowych ciśnień. Dają one jednakże pojęcie dostateczne o istniejącej rozbieżności.

Przy pomiarach potencjału przepływu dla wody otrzymywaliśmy przez długi czas wartości dla E/P , wahające się w bardzo szerokich granicach, póki nie zwróciliśmy uwagi na to, że niewielkie zmiany w przewodnictwie wody mają znaczny wpływ na wartości potencjału przepływu, a więc i na potencjał elektrokinetyczny. Woda, z którą pracowaliśmy, pochodziła z jednej z tutejszych fabryk („Motor“), gdzie destylacja (wiele tysięcy litrów dziennie) odbywa się w doskonale cynowanych naczyniach. W stanie świeżym woda ta wykazywała zazwyczaj w 18° C przewodnictwo właściwe około $6,0 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}$, które z biegiem czasu przez samo stanie w ciepłym pokoju malało i dochodziło do $2,5 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}$.

Ostwald wyraził pogląd, obecnie ogólnie przyjęty, że woda destylowana zawdzięcza prawie zawsze swe przewodnictwo głównie obecności kwasu węglowego, w rzadkich przypadkach — jeszcze obecności amoniaku. Wodę, zawierającą kwas węglowy, można znakomicie polepszyć przez wietrzenie. Przepuszczaliśmy przez 12 litrów wody, zawartej w kolbie ze szkła „pyrex“, strumień świeżego powietrza. Nie chcąc bardziej komplikować warunków samego pomiaru, zarówno E/P , jak ζ , celowo nie posilkowaliśmy się przytem żadnymi innymi płóczkami, jak tylko jedną płóczką napełnioną wodą dla chwywania pyłu. Dbaliśmy zato bardzo o czystość powietrza w pracowni.

Jak wykazało doświadczenie, metoda ta nadaje się doskonale do oczyszczania wody, jednak nie można na tej drodze osiągnąć wartości przewodnictwa o wiele mniejszej, niż $0,87 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}$. Wartość ta, zazwyczaj przez nas otrzymywana, zgadza się też najzupełniej z obserwacjami innych autorów, szczególnie Kendalla¹⁾. W rzadkich wypadkach, gdy w pracowni było cieplej i powietrze bardzo czyste, można było osiągnąć niższą wartość $0,72 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}$, co odpowiada podług Bjerruma²⁾ stężeniu CO_2 $0,78 \cdot 10^{-5}$ mola na litr.

Wodę najczystsza o przewodnictwie $0,87 \cdot 10^{-6}$ mieszałyśmy z coraz to większymi ilościami wody o wartości $\kappa = 6 \cdot 10^{-6}$ i po nalaaniu do przygotowanej flaszki wyznaczaliśmy natychmiast potencjał przepływu.

Wyniki tych pomiarów zestawione w tablicy 2 i na wykresach 1 i 2 wskazują dobitnie, jak wielki jest wpływ obecności CO_2 na wartość E/P wzgl. ζ . Pierwszy wiersz tablicy (punkt wykresu) dotyczy najczystszej wody, jaką udało się nam otrzymać, drugi — zazwyczaj otrzymywanej

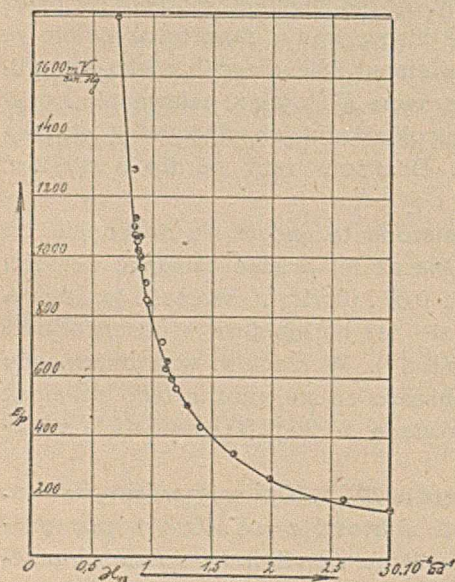
1) Kendall, J. Am. Chem. Soc. 38, 1480, (1916).

2) N. Bjerrum, Ann. Ac. Sc. Fennicae (A) 29, 3 (1927).

wody; następne odnoszą się do wody oczyszczonej, której przewodnictwo było zwiększone przez mieszanie ze zwykłą destylowaną.

T a b l i c a 2.

$10^6 \kappa_{18} \Omega^{-1}$	$\frac{E \text{ mV}}{P \text{ cm Hg}}$	$\zeta \text{ mV}$	$10^6 \kappa_{18} \Omega^{-1}$	$\frac{E \text{ mV}}{P \text{ cm Hg}}$	$\zeta \text{ mV}$
0,72	1800	146,2	1,16	590	77,2
0,86	1130	110,3	1,20	560	75,8
0,89	1040	104,4	1,29	506	73,6
0,90	1000	101,5	1,40	432	68,2
0,92	968	100,5	1,68	344	65,2
0,95	914	97,9	1,99	262	58,8
0,97	844	92,3	2,60	198	58,1
1,08	696	84,8	3,00	164	55,3
1,12	652	82,4			



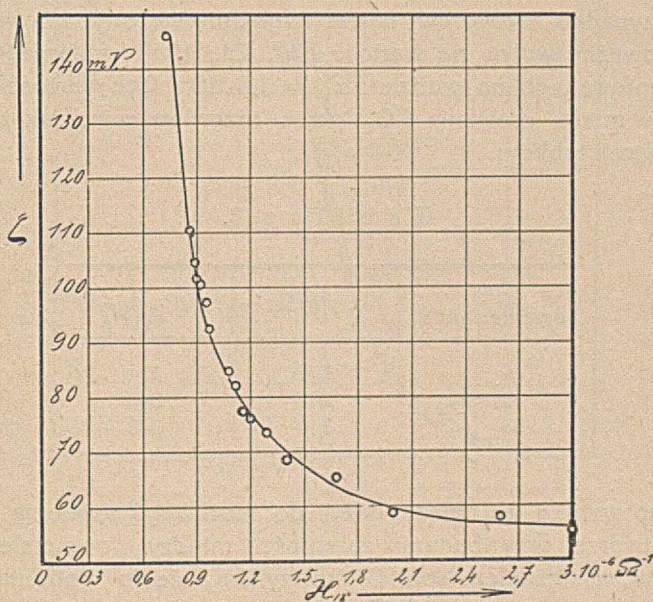
Rys. 1.

$\frac{E}{P}$ wynosiłoby około 3200 mV/cm Hg, zaś ζ — około 180 mV. Rzeczywisty przebieg krzywej dla wody o tak małych przewodnictwach możnaby, naturalnie, określić jedynie na podstawie doświadczeń, co prawda wykonalnych zasadniczo, lecz następujących wielkie trudności eksperymentalne.

W zakresie najniższych przewodnictw małe zmiany przewodnictwa powodują duże zmiany wartości $\frac{E}{P}$, a więc i ζ . Zmiany te są tym większe, im niższe przewodnictwo. Przy większych przewodnictwach, począwszy od około $2 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}$ zmiany są znacznie mniejsze. Nieuwzględnienie tego czynnika przez poprzednich badaczy wystarczyłoby naogół dla wytłumaczenia istniejących rozbieżności pomiarów.

Przy założeniu, że woda nie zawiera substancji stałych, można by przez ekstrapolację oszacować wartości $\frac{E}{P}$ i ζ dla wody o jeszcze mniejszym przewodnictwie; dla wody o $\kappa_{18} = 0,5 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1}$ np.

Jak widać z rys. 1, otrzymywaliśmy dla wody w różnych czasach (rozmaicie oznaczone punkty) wartości $\frac{E}{P}$ leżące w granicach błędu doświadczenia na tej samej krzywej. Redestylacja wody w aparacie o platynowej chłodnicy¹⁾ nie spowodowała również wyraźnych odstępstw. Zdaje się jednak, że przy stałej zawartości CO₂ wartość $\frac{E}{P}$ wzgl. ζ jest tem mniejsza, im mniejsze są ślady soli rozpuszczonych w wodzie — krzywe są tem silniej przesunięte w lewo, im mniejsza jest domieszka elektrolitów stałych.



Rys. 2.

Próbki wody różnego pochodzenia zawierają niewątpliwie zmienne ilości stałych domieszek, różniących się również i jakościowo, co musi wpłynąć na położenie krzywej, wyrażającej zależność wartości $\frac{E}{P}$ od przewodnictwa. Te przesunięcia powinny jednak być dla dobrych wód naogół nieznaczne. Dlatego niewyjaśniony jest dla nas fakt, że Freundlich i Ettisch otrzymali dla ζ wartość 14 mV, leżącą poza możliwością, przewidzianą z przebiegu naszej krzywej dla wody destylowanej,

¹⁾ Prof. J. Thuguttowi wyrażamy również w tym [miejscu serdeczne pozdrowienie za umożliwienie nam korzystania z aparatu do redestylacji.]

tem bardziej, że badacze ci stosowali kapilarę z tego samego szkła, co nasza i o zbliżonych wymiarach. Kruyt i van der Willigen zwrócili już wcześniej uwagę na tę uderzająco niską wartość. Z powiedzianego wyżej wyniku, że w pewnych warunkach tak niska wartość ζ zdawałaby się prawdopodobną, gdyby woda użyta zawierała znikomo małe ślady soli, przy stosunkowo dużej zawartości CO_2 , podczas gdy Freundlich i Ettisch charakteryzują swą wodę jako „frisch destilliertes Wasser“.

Pomiary potencjału elektrokinetycznego roztworów.

W przypadku roztworów nawet względnie stężonych, zawartość CO_2 wywiera poważny wpływ na wartość E/P . Dla 10^{-5} molarnego roztworu LiCl, przygotowanego na wodzie o $\kappa_{18} = 1,5 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}$ wartość E/P silnie wzrastała w miarę usuwania CO_2 przez przewietrzanie, jak to widzimy w następującej tablicy:

T a b l i c a 3.

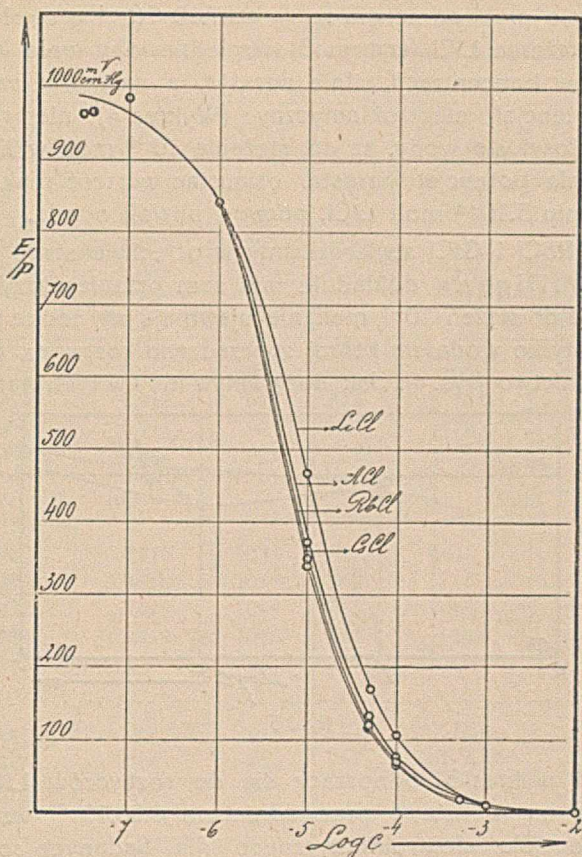
Czas przewietrzania	$\kappa_{18} \cdot 10^6 \Omega^{-1}$	$E/P \frac{\text{mV}}{\text{cm Hg}}$
0	2,70	194
15 min.	2,16	348
65 „	2,10	378
115 „	2,07	nie zbadane

Z tego wynika, że należy dążyć do możliwego ustalenia zawartości CO_2 w roztworze przy badaniu zależności między potencjałem elektrokinetycznym, a stężeniem soli. Ograniczyliśmy się do zbadania tej zależności dla chlorków potasowców.

Dzięki czułości stosowanej metody mogliśmy zbadać wpływ soli na potencjał elektrokinetyczny w szerokich granicach stężeń od $3 \cdot 10^{-8}$ do 10^{-3} moli w litrze.

Freundlich i Ettisch zajmowali się tą sprawą i, przyjmując dla czystej wody wartość potencjału elektrokinetycznego 14 miliwoltów stwierdzili, że krzywa, wyrażająca zależność wartości ζ od stężenia, posiada maksimum dla stężenia $10^{-7} - 10^{-6}$ moli KCl.

Podług Kruyta i van der Willigena, którzy badali roztwory o stężeniach od 10^{-5} moli w litrze wwyż, maksimum to jest dla roztworu LiCl bardzo nieznaczne i odpowiada innemu stężeniu, mianowicie $2,5 \cdot 10^{-5}$ moli, przczem krzywe dla chlorków innych metali alkalicznych nie posiadały maksimum.



Rys. 3.

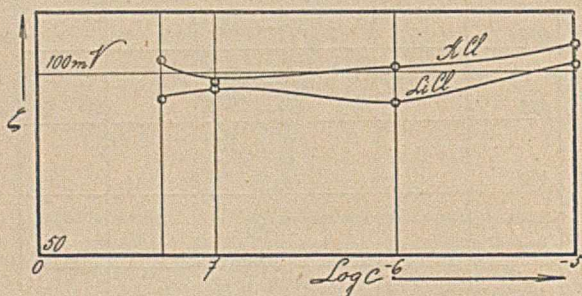
Z naszych pomiarów (rys. 3) wynika przedewszystkiem, że wartość $\frac{E}{P}$ jest, jak wiadomo, w wysokim stopniu zależna od stężenia roztworu. Już obecność $5 \cdot 10^{-7}$ moli LiCl np. powoduje obniżenie pierwotnej war-



Rys. 4.

tości dla wody o przewodnictwie $\kappa_{18} = 0,87 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}$ o około 14%. Wraz ze wzrostem stężenia LiCl (wykres 3) względne obniżenie E/P dla równych przyrostów koncentracji silnie wzrasta, a następnie szybko spada. Natomiast potencjał elektrokinetyczny (Wykres 4) nie różni się od 101.5 mV, wartości dla wody, aż do stężenia 10^{-6} moli w litrze. Powyżej tego stężenia potencjał wzrasta, osiągając wartość maksymalną 138 mV przy stężeniu $3 \cdot 10^{-4}$ moli LiCl, poczem powoli opada.

Dla KCl, RbCl i CsCl stwierdziliśmy w przeciwieństwie do Kruyta i van der Willigena dokładnie taki sam przebieg krzywej $\zeta = f(c)$, jak dla LiCl. Aż do stężeń 10^{-6} moli nie ujawniają się żadne indywidualne różnice, jeżeli tylko woda, na której sporządzano roztwory, posiada takie samo przewodnictwo (rys. 4). Jak duży wpływ ma i w tych warunkach CO_2 ,



Rys. 5.

dowodem jest wykres 5, odnoszący się do roztworów LiCl oraz KCl, sporządzonych na wodzie o przewodnictwie $0,88 \cdot 10^{-6}$ wzgl. $0,84 \cdot 10^{-6}$. Wartości potencjału elektrokinetycznego dla badanych roztworów KCl leżą wyżej niż dla LiCl; gdyby wpływy indywidualne elektrolitów miały tutaj znaczenie, należałoby się spodziewać odwrotnej kolejności.

Przy wyższych stężeniach, począwszy od 10^{-6} mol. zaczynają występować indywidualne różnice tych soli, jak widzimy z tablicy 4, lub wykresów 3 i 4.

Wzrost potencjału, spowodowany przez rosnące stężenia LiCl, jest największy, CsCl — najmniejszy; również maksimum jest tu najbardziej wybitne dla LiCl, najmniej dla CsCl. Wszystkie maksyma występują przy stężeniach pomiędzy 10^{-4} i $5 \cdot 10^{-4}$ moli w litrze, około $3 \cdot 10^{-4}$ moli, przyczem odpowiadające maksymalnym wartościom ζ stężenia LiCl i KCl są nieco wyższe niż dla RbCl i CsCl. Dokładniejszych danych nie możemy podać, ponieważ położenie maksymów było interpolowane we względnie szerokich granicach¹⁾.

¹⁾ Należy zaznaczyć, że pomiar E/P dla najwyższych stężeń jest bardzo trudny i niepewny.

T a b l i c a 4¹⁾.

3.10 ⁻⁸ m.				5.10 ⁻⁵ m.			
	$E/P \frac{mV}{cmHg}$	$\kappa_{18} \cdot 10^6 \Omega^{-1}$	ζ mV		$E/P \frac{mV}{cmHg}$	$\kappa_{18} \cdot 10^6 \Omega^{-1}$	ζ mV
LiCl	963	0,908	98,6	LiCl	172	5,80	113,7
KCl	965	0,909	98,9	KCl	135	6,91	105
RbCl	964	0,909	98,8	RbCl	121	7,4	101
CsCl	960	0,909	98,4	CsCl	120	7,4	100
5.10 ⁻⁸ m.				10 ⁻⁴ m.			
LiCl	965	0,911	99,2	LiCl	106	10,9	130
KCl	963	0,912	99,1	KCl	75,9	14,0	120
RbCl	963	0,912	99,1	RbCl	72,5	14,4	118
CsCl	962	0,912	99,0	CsCl	71,9	14,4	117
10 ⁻⁷ m.				5.10 ⁻⁴ m.			
LiCl	988	0,916	102	LiCl	—	—	—
KCl	980	0,918	101	KCl	—	—	—
RbCl	979	0,919	101	RbCl	15,5	67,8	118,6
CsCl	980	0,919	101	CsCl	15,4	67,8	118
10 ⁻⁶ m.				10 ⁻³ m.			
LiCl	844	1,01	95,5	LiCl	12,3	95,5	132
KCl	820	1,04	96,2	KCl	8,59	129,0	125
RbCl	818	1,041	96,1				
CsCl	810	1,041	95,1				
10 ⁻⁵ m.				10 ⁻² m.			
LiCl	469	1,95	103	LiCl	0,89	929,0	93
KCl	378	2,24	95,5	KCl	0,594	1245,0	83,4
RbCl	352	2,37	94,1				
CsCl	346	2,40	93,7				

Kruyt i van der Willigen znaleźli dla chlorku litu maksimum przy stężeniu $2,5 \cdot 10^{-5}$ moli, t. j. około 10 razy mniejszem, niż u nas. Rozbieżność ta mogła być spowodowana różnicą jakości używanej wody. Kruyt i van der Willigen stosowali wodę o przewodnictwie $1,12 - 1,15 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}$, podczas gdy przewodnictwo naszej wody wynosiło $0,9 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}$. Jeśli chodzi o dane Freundlicha i Ettischa, którzy znaleźli dla chlorku potasu maksimum przy stężeniu około $5 \cdot 10^{-7}$ mola, rozbieżności tej nie jesteśmy w stanie wytłumaczyć.

¹⁾ Wartości obliczone dla κ_{18} zgadzają się z doświadczalnemi, podanemi w tablicy z dokładnością do 2%.

Opisany powyżej przebieg krzywej $\zeta = f(c)$ może znaleźć uzasadnienie, na co zwrócili już uwagę Freundlich i Ettisch, w teorii elektrolitycznej warstwy podwójnej Sterna. Zgodnie z jego rozważaniami, ζ jako funkcja stężenia posiada naogół ekstremum, przyczem jeżeli potencjał adsorbcyjny katjonów jest większy, niż anjonów, ζ posiada minimum. Jeżeli zaś ζ posiada maksimum, wówczas potencjał adsorbcyjny katjonów jest mniejszy, niż anjonów. Nie jest jednak wykluczone, aby wtedy, gdy potencjał adsorbcyjny katjonów jest mniejszy, niż anjonów, wystąpiło minimum. Dokładnych wniosków ilościowych nie można podać wobec braku danych o potencjale adsorbcyjnym poszczególnych jonów. Jednakże przebieg każdej krzywej oraz ustosunkowanie się maksimum tych różnych krzywych względem siebie możemy zupełnie dobrze zrozumieć. Jak widzimy bowiem z przytoczonych danych, sama kolejność jest zgodna z szeregiem liotropowym Li, K, Rb, Cs, którego występowanie przy potencjale przepływu zauważyli po raz pierwszy Kruyt i van der Willigen¹⁾. Faza pograniczna szkło-woda ma początkowo, przed dodaniem elektrolitu, ładunek ujemny, a po dodaniu elektrolitu — w przypadku większej absorpcji anjonów niż katjonów — ζ będzie wzrastało wraz ze stężeniem, przyczem przebieg krzywej powinien być w tej dziedzinie linjowy. Przy dalszym wzroście stężenia następuje nasycenie nieruchomej warstwy, przylegającej do fazy stałej, anjonami; zmienia się rozmieszczenie potencjału w warstwie roztworu w sąsiedztwie fazy stałej, przyczem wartość potencjału zależy od zaadsorbowanych katjonów. W tych stężeniach krzywa $\zeta - c$ powinna wykazywać spadek wartości ζ . Jony są tem łatwiej adsorbowane, im większe są ich promienie i ich ciepło adsorpcji²⁾; z tego powodu w rozważanym przypadku maksimum dla silniej adsorbowanego jonu cezu wystąpi przy niższym stężeniu, niż dla słabiej adsorbowanego jonu litu.

U W A G I.

Doświadczenia z wodą o różnej zawartości CO₂ prowadzą nas do wniosku, że potencjał elektrokinetyczny szkło 16^{III}—woda, mierzony przez potencjał przyływu, daje się w granicach pewnych odchyłeń reprodukcować. Co się tyczy roztworów, należy się liczyć z możliwością wystąpienia tu nowego czynnika. Do wody pozbawionej nadmiaru CO₂ wprowadzamy wraz z solą zaadsorbowane na jej powierzchni gazy, przede wszystkim CO₂, którego działanie na wartość E/P , jak już stwierdziliśmy, jest tem wię-

¹⁾ Briggs, J. Phys. Chem. 32, 1646 (1928), badając potencjał przepływu dla celulozy, również stwierdził istnienie maksimum potencjału elektrokinetycznego dla roztworów chlorków potasowców przy stężeniu 10⁻⁵ — 10⁻⁴ moli oraz kolejność odpowiadającą szeregowi liotropowemu katjonów metali alkalicznych.

²⁾ H. Lachs i F. Lachmann, Z. phys. Chem. 123, 303 (1926).

ksze, im woda jest czystsza. Być może więc tem tłumaczy się zjawisko, że E/P dla jednej soli, np. $RbCl$, daje się dokładniej reprodukuować, niż dla innej soli, np. KCl . Jak dalece potencjał elektrokinetyczny, mierzony przez potencjał przepływu, daje się więc zdefiniować, obecnie nie można jeszcze sądzić dla braku materiału zebranego w warunkach dostatecznie jednolitych.

Nie należy sądzić, że zmiana zawartości CO_2 jest jedynym źródłem, powodującym rozbieżności w wartości potencjału elektrokinetycznego. Jakość stałych składników zawartych w wodzie powinna również być brana w rachubę. Jeżeli np. pod wpływem pary wodnej zostaje w naczyniu do destylacji zaatakowana chłodnica ze srebra lub platyny i na tej drodze metale te rozpuszczają się koloidalnie, może to nie odbić się na przewodnictwie wody w ten sposób redestylowanej, ale wystąpić jednak w pomiarze wartości E/P , o wiele bardziej czułym. Również pęcznienie i rozpuszczalność szkła mogą odgrywać rolę w tych zjawiskach, ponadto zaadsorbowany na powierzchni szkła (szczególnie szkła zwykłego) CO_2 ¹⁾. Należy się również liczyć z możliwością, że szkło zawiera wchodzące w rachubę ilości CO_2 w postaci rozpuszczonej. Według *Durau*'a²⁾ CO_2 pokrywa powierzchnię szkła w ilości około 16% warstwy jednocząsteczkowej przy ciśnieniu 760 mm. Tenże badacz stwierdza jednak, że proszek szklany ogrzewany w próżni do $600^\circ C$, zawiera jeszcze gazy. Według naszego zdania, gazem tym jest dwutlenek węgla³⁾.

Samo obliczenie wartości ζ niewątpliwie nie jest pozbawione zastrzeżeń⁴⁾. Tak np. należy zaznaczyć, że już założenie, że stała dielektryczna roztworów, niezależnie od ich stężenia i natury jest taka sama, jak dla wody, jest niepewne. Jeżeli nawet zechcemy abstrahować od tego, że ściśle biorąc, chodzi tu o stałą dielektryczną podwójnej warstwy elektrolitycznej, a nie samego roztworu, to nawet wtedy nie postępujemy poprawnie, gdyż, jak wypływa z prac *Pechholda*⁵⁾ oraz *Waldena i Wernera*⁶⁾, stała dielektryczna maleje ze wzrostem stężenia, uwzględnienie czego spowodowałoby podwyższenie obliczonej wartości potencjału elektrokinetycznego, przynajmniej dla pewnych stężeń. Jeżeli uważać warstwę adsorbcyjną za roztwór o większym stężeniu, na-

¹⁾ Por. *Mühlfarth*, *Ann. Phys.* (4), 3, 328 (190).

²⁾ *Durau*, *Z. Physik.*, 37, 419, (1926).

³⁾ Należy wspomnieć tu pracę *J. C. W. Frazera*, *W. A. Patricka i H. E. Schmidta*, *J. Phys. Chem.* 31, 897 (1927); badacze ci znaleźli poważną różnicę w zachowaniu się świeżej i trawionej mieszaniną chromową powierzchni szkła przy zjawiskach adsorpcji.

⁴⁾ Por. *Kruyt i van der Willigen*, *Z. physik. Chem. (A)*, Cohen-Festband, 170, (1927).

⁵⁾ *R. Pechhold*, *Ann. Phys.* 83, 427, (1927).

⁶⁾ *P. Walden i O. Werner*, *Z. Physik. Chem.* 129, 389 (1927).

leżałoby założyć, że stała dielektryczna warstwy podwójnej jest mniejsza, niż reszty roztworu. Dipole wody w bezpośrednim sąsiedztwie ściany, posiadającej ładunek elektryczny, powinny uzyskać orientację przestrzenną i zostać w mniejszym lub większym stopniu unieruchomione.¹⁾ W ten sposób „pojemność“ (elektryczna) warstwy podwójnej zostałaby obniżona, a więc potencjał elektrokinetyczny byłby wyższy.

Streszczenie.

1. Do wyznaczania potencjału elektrokinetycznego stosowano metodę potencjału przepływu; wobec tego, że występujące prądy elektryczne posiadają bardzo małe natężenie, wszystkie części aparatury chroniono starannie od wpływów elektrostatycznych, co w połączeniu z przestrzeganiem ściśle określonych warunków przygotowywania kapilar pozwalało reprodukowac rezultaty w granicach $\pm 2\%$.

2. Specjalną uwagę zwrócono na pomiary potencjału przepływu dla czystej wody, przyczem stwierdzono, że potencjał ten zależy w silnym stopniu od spowodowanego zawartością dwutlenku węgla przewodnictwa wody badanej.

3. Zmierzono potencjały przepływu roztworów LiCl, KCl, RbCl i CsCl, przygotowanych na wodzie o przewodnictwie (κ_{18}) zbliżonym do $0,9 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}$ w granicach stężeń od $5 \cdot 10^{-8}$ do 10^{-3} moli w litrze, w kapilarach ze szkła jenajskiego 16^{III} i obliczono odnośne wartości potencjału elektrokinetycznego.

Ustalono, że maksymalne wartości dla ζ występują dla wszystkich zbadanych soli przy stężeniach około $3 \cdot 10^{-4}$ moli w litrze i potwierdzono odpowiadającą liotropowemu szeregowi katjonów kolejność pod względem aktywności soli przy równych stężeniach.

Warszawa, Pracownia Chemji Koloidów Tow.
Nauk. Warsz. i Pracownia Chemji Fizycznej
Wolnej Wszechnicy Polskiej.

Zusammenfassung.

1. Die von uns verwendete Methode der Messung der Strömungspotentiale liefert, nach unserer Erfahrung, genauere Ergebnisse, als dies vorher zu erzielen war. Die Ergebnisse, die sich auf Glaskapillaren (Jena 16.III) beziehen, lassen sich nämlich innerhalb $\pm 2\%$ reproduzieren.

¹⁾ O. Blüh, Z. physik. Chem. (A), 106, 360 (1923); R. Fürth i O. Blüh, Kolloid. Z. 34, 259, (1924).

2. Spezielles Gewicht wurde auf die Bestimmung des Strömungspotentials des Wassers gelegt, wobei es sich ergab, dass dasselbe in hohem Grade von der durch Kohlendioxydgehalt verursachten Leitfähigkeit abhängig ist. Dies zieht nach Helmholtz auch die Veränderlichkeit der für Wasser von verschiedener Leitfähigkeit berechneten elektrokinetischen Potentiale mit sich.

Das Strömungspotential war je nach der Leitfähigkeit des verwendeten Wassers so verschieden, dass der aus demselben berechnete Wert des elektrokinetischen Potentials in den weiten Grenzen von 55 bis 145 mV variierte. Wir könnten willkürlich jeden Wert realisieren. Die Diskrepanz der in der Literatur angegebenen Werte lässt sich auf diese Weise vollkommen erklären.

3. Es wurden die Strömungspotentiale für die unter Anwendung von Wasser von nahe $0,9 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}$ gleicher Leitfähigkeit bereiteten Lösungen von LiCl, KCl, RbCl und CsCl im Konzentrationsbereich von $5 \cdot 10^{-8}$ bis 10^{-3} Mol im Liter gemessen und die elektrokinetischen Potentiale derselben berechnet. Bei allen untersuchten Salzen wurde festgestellt, dass das elektrokinetische Potential mit der Konzentration bis etwa $3 \cdot 10^{-4}$ Mol im Liter allmählich wächst. Es wurde auch die der lyotropen Reihe der Alkalikationen entsprechende Reihenfolge für die Wirksamkeit der Salze bei gleichen Konzentrationen bestätigt.

Warschau, Labor. f. Kolloidchemie d. Ges. d. Wiss.
und Labor. f. physikal. Chemie d. Freien
Universität Polens.

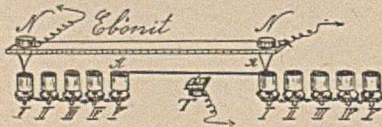
J. BICZYK.

Skrócony mostek kołowy z oporami dodatkowymi.

Pont circulaire réduit avec résistances additionnelles.

(Otrzymano 8.IV.31).

Przy badaniu potencjałów przepływu, ze względu na bardzo słabe natężenie występujących tu prądów, zachodzi konieczność stosowania przesłon elektrostacyjnych do wszystkich używanych przyrządów, dla zapewnienia im stałej pojemności. Ponieważ zastosowanie takiej przesłony do zwykłego mostka nastęrcza znaczne trudności, skonstruowano specjalny mostek skrócony kołowy z oporami dodatkowymi. Mostek ten¹⁾ okazał się bardzo wygodny w użyciu i może być z powodzeniem stosowany we wszystkich przypadkach, w których zachodzi potrzeba przesłaniania elektrostacyjnego aparatów.



Rys. 1.

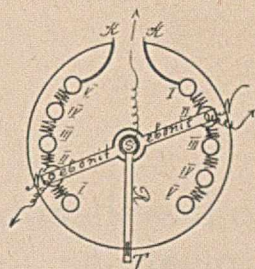
W mostku tym zmianę stosunku długości jego ramion uskutecznia się za pomocą włączania, bądź wyłączania odpowiednio rozmieszczonych oporów oraz przesuwania kontaktu poślizgowego. Zasadę działania ilustruje rys. 1.

Do końców K—K drutu oporowego 20 cm długości, rozpiętego na milimetrowej skali, przyłączone są szeregowo po 4 opory, dokładnie równe sobie i nieco mniejsze od oporu rozpiętego drutu. Poszczególne opory połączone są przy pomocy żelaznych czareczek z rtęcią (I—V). Przenosząc ostrza N—N, połączone z końcami przewodników z czareczek I—I do II—II, III—III i t. d. zwiększamy opór prawego ramienia mostka o tyle, o ile jednocześnie zmniejszamy opór ramienia lewego, tak, iż opór włączonej części mostka pozostaje w każdym poszczególnym przypadku ten sam. Dokładne nastawienie mostka uskuteczniamy przez przesuwanie kontaktu poślizgowego T po napiętym drucie.

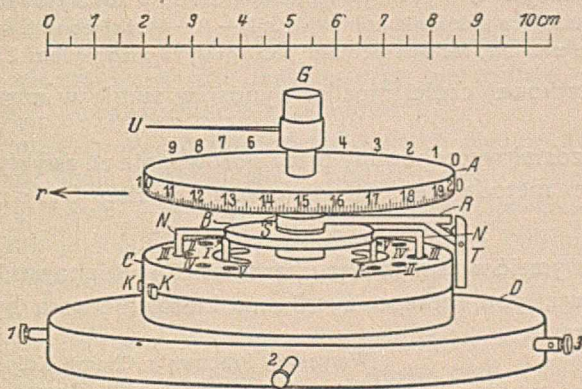
¹⁾ Por. Z. Instrumentenk. 50, 645 (1930).

Ponieważ konstrukcja tego mostka miała na celu nadanie przyrządowi jaknajmniejszych rozmiarów, okazało się najodpowiedniejszym nadać drutowi K—K formę koła (rys. 2), opory rozmieścić na obwodzie koła współśrodkowego, zaś płytkę ebonitową N—N (porównaj rys. 1 z rys. 2) ze sztyftami kontaktowymi i zaciskami drutów, doprowadzających prąd, oraz metalowe ramię R z kontaktem poślizgowym T osadzić na osi S.

Rys. 3 przedstawia widok mostka. Najważniejszą część stanowi ebonitowa płytkę C z oporami i czareczkami wewnątrz (rys. 4) oraz drutem K—K, rozpiętym na obwodzie. Położenie kontaktu T odczytujemy na skali ebonitowego koła A, nieruchomo połączonego z metalowym ramieniem R, względem rysy r , umieszczonej na nieruchomej pokrywie (nie uwidocznionej na rysunku) puszk, w której mieści się przyrząd. Ramię R umocowane jest nieruchomo na dającej się obracać metalowej osi S, której dolny koniec łączy się z zaciskiem 2 (rys. 3) zapomocą spiralnie zwiniętej blaszki M (rys. 4). Włączenie, ewentualnie wyłączenie



Rys. 2.

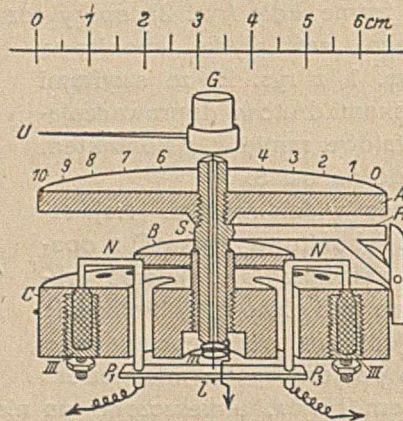


Rys. 3.

żądanych oporów skuteczniamy przez odpowiedni obrót i opuszczenie płytki P—P, przyczem zanurzamy umieszczone na jej końcach metalowe haczykowo zgięte sztyfty kontaktowe N—N w odpowiednich czareczkach z rtęcią. Płytkę poruszamy przy pomocy połączonego z nią sztywnym drutem G—l (rys. 4) chwytu G. Końce sztyftów kontaktowych (P i P) połączone są zapomocą długich, miękkich przewodników z zaciskami 1 i 3 (rys. 3).

W pozycji podanej na rys. 2 włączone są czareczki II—II, na rys. 3 III—III. Położenie kontaktów rtęciowych wskazuje wskazówka U na skali,

znajdującej się na pokrywie puszkii metalowej, służącej jako przesłona elektrostatyczna przyrządu.



Rys. 4.

A — Ebonitowe koło z milimetrową podziałką na obwodzie. B — Ebonitowe koło, podtrzymujące sztyfty kontaktowe N — N. C — Ebonitowe koło z umieszczonymi wewnątrz oporami i metalowymi czareczkami z rtęcią (I, V). T — Kontakt poślizgowy. R — Ramię kontaktu poślizgowego. G — Chwył do poruszania sztyftów kontaktowych N — N. U — Wskazówka, wskazująca położenie kontaktów. P — Płytkę ebonitową. m — Blaszka spiralnie zwinięta, łącząca kontakt poślizgowy T z zaciskiem 2 (rys. 3.).

Opór użytkowej części mostka wynosi w sumie w naszym wypadku około 35 Ω .

Mostek został wycechowany przez porównanie ze zwykłym mostkiem, skalibrowanym metodą wędrującego oporu (według Strouhala i Barusa).

Pragnę wyrazić w tem miejscu serdeczne podziękowanie P. Prof. Dr. H. Lachsowi, pod którego życzliwym kierownictwem była wykonana niniejsza praca.

Warszawa, Pracownia Chemji Koloidów Tow.
Nauk. Warsz. i Pracownia Chemji Fizycznej
Wolnej Wszechnicy Polskiej.

R é s u m é.

On a construit un pont circulaire réduit d'un nouveau type dans lequel le changement de la longueur des bras s'effectue par la mise en circuit et hors circuit de résistances additionnelles ainsi que par le déplacement d'un curseur avec contact.

Varsovie, Lab. de Chimie des Colloïdes de la Soc.
des Sciences de Varsovie et Lab. de Chimie phys.
de l'Université Libre de Pologne.

W. KEMULA.

Studja polarograficzne I.

Przyczyny powstawania napięcia dodatkowego podczas elektrolizy soli rtęciowych na rtęciowych elektrodach¹⁾.

Etudes polarographiques I. La surtension du mercure déposé sur des electrodes de mercure dans des solutions de sels mercuriques.

(Otrzymano 13.IV.31).

W S T Ę P.

Podczas wykonywania badań zapomocą „polarografu“ i kropłowej katody²⁾ spostrzeżono już dawniej przy elektrolizie roztworów cynku rtęciowego pewne napięcie rozkładowe³⁾.

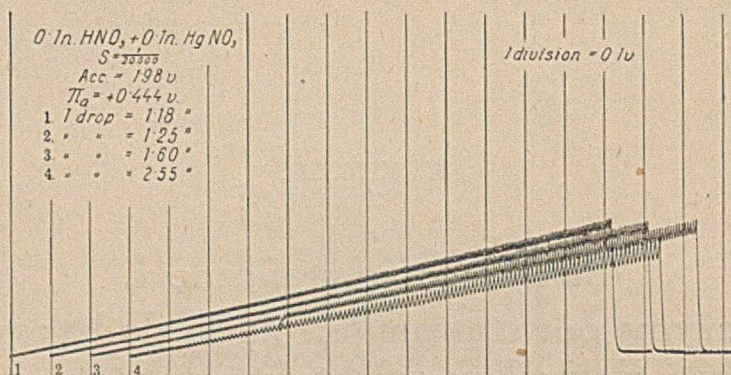
Na podstawie rozważań termodynamicznych nie można się spodziewać żadnego napięcia rozkładowego podczas elektrolizy soli rtęci na elektrodach rtęciowych. W tym przypadku, jeżeli zjawiska na katodzie i anodzie przebiegają odwracalnie, przebieg krzywej zależności natężenia prądu od wzrastającej siły elektromotorycznej musi być prostoliniowy, ponieważ z ważności prawa Ohma przy elektrolizie należy wnioskować, że nie powstaje przeciwna siła elektromotoryczna, a więc niema „polaryzacji“ chemicznej. To rozumowanie jest ważne przy małych natężeniach prądu, które zwykle wchodzi w grę przy elektrolizie na katodzie kropłowej. Przy większych natężeniach prądu może, naturalnie, polaryzacja stężeniowa powstać.

Ścisłe termodynamiczne warunki — charakteryzujące się prostoliniowym przebiegiem krzywej zależności natężenia prądu ze zmianą napięcia — były znalezione w roztworach soli rtęciowych (rys. 1).

¹⁾ Przedłożono Czeskiej Akademji Umiejętności 16 maja 1930. Porównaj: Coll. des trav. chim. de Tchecoslov. 2, 347 (1930).

²⁾ W. Kemula, „Kosmos B“ 40, 333, (1930), „Wszecławiat“, październik 1930, str. 313. W. Trzebiatowski, Przemysł Chemiczny. 14, 373, (1930).

³⁾ M. Dillinger, Coll. des trav. chim. de Tchecoslov. 1, 638 (1929).



Rys. 1*).

Chociaż potencjał elektrody rtęciowej (anody) w niektórych roztworach badanych (np. w roztworach azotanu rtęciowego HgNO_3) był bardzo dodatni (około 0,5 volta w stosunku do normalnej elektrody kalomelowej), jednakże nie spostrzeżono napięcia dodatkowego na elektrodach rtęciowych; przebieg krzywej polaryzacji był dokładnie linjowy (rys. 1).

Pod „napięciem dodatkowym“ rtęci będziemy rozumieli tę nadwyżkę potencjału katody (przy którym zaczyna wydzielać się rtęć) nad jej odwracalnym elektrolitycznym potencjałem, który posiada rtęć, jako elektroda zanurzona w danym elektrolicie. Potencjał rtęciowej anody jest w tym przypadku uważany za stały i dlatego wartość napięcia dodatkowego może być zmierzona na podstawie wartości powstałej elektromotorycznej siły polaryzacji. Wartość tę otrzymujemy z pomiarów napięcia rozkładowego z krzywych, oddających przebieg polaryzacji. Powstała elektromotoryczna siła polaryzacji jest w przypadku, uwidocznionym na rys. 1, oczywiście równa zero.

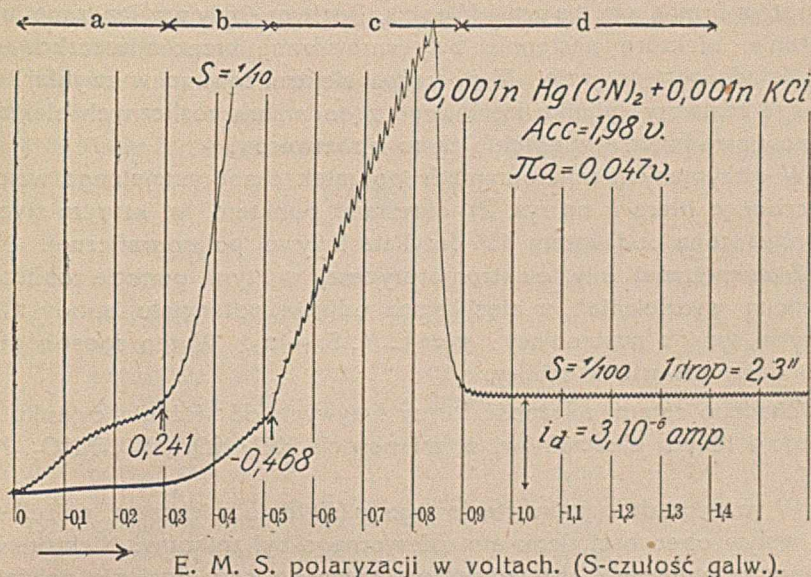
Zupełnie inaczej wyglądają krzywe, otrzymane z elektrolizy soli rtęciowych. Polarogram (rys. 2) wykazuje charakterystyczne zmiany, które można spostrzec w niektórych roztworach. Rozróżniamy tutaj następujące fazy przebiegu prądu:

1. Mały wzrost prądu *a* na początku polaryzacji, który widzimy przy użyciu wielkiej czułości galvanometru (na rys. 2 część między 0 a 0,300 V).
2. Eksponencjalny przebieg *b* (na rys. 2 część między 0,3 a 0,5 V).
3. Raptowny wzrost, po którym prąd wzrasta prawie linjowo (część *c*) od 0,5 do 0,8 V.
4. Gwałtowny spadek natężenia prądu z maksimum, wskazujący na „prąd dyfuzyjny“ albo „nasyceńca“¹⁾ (począwszy od 0,8 V i dalej).

*) Klisze, zawarte w tej pracy, zostały Redakcji nadesłane przez autora z artykułu drukowanego w języku angielskim. W niektórych miejscach nie można było usunąć napisów angielskich. Nie chcąc ponosić kosztów powtórnego sporządzania klisz, Redakcja napisy te pozostawiła. Np. wyraz „drop“ oznacza czas trwania 1 kropli. (Przyp. Red.)

¹⁾ patrz: Kosmos l. c. str. 342.

Istota przebiegu zjawiska w każdej z tych faz była zbadana przez autora dokładnie, przyczem zasadniczą uwagę niniejszej pracy zwrócono na przebieg drugiej fazy zjawiska. Wyświetlenie innych faz stanowi przedmiot drugiej części niniejszych badań¹⁾.



Rys. 2.

CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA.

Aparatura. Do rejestrowania krzywych polaryzacji użyto nowego małego modelu „polarografu“ (system Heyrovský-Shikata, typ VI, fabrykant V. Nejedlý, Praga, Czechosłowacja) napędzanego motorem elektrycznym. Do mierzenia natężenia prądu służył galwanometr zwierciadłowy Hartmanna-Brauna. Jeden o czułości $1,5 \cdot 10^{-9}$ amp. na mm. skali, oporze wewnętrznym 500 ohm, półokresie wahnienia 5 sek. i drugi tego samego typu o czułości $6 \cdot 10^{-9}$ amp. na mm. skali półokresie wahnienia 1,75 sek. i 100 ohmach oporu wewnętrznego. Czułość i tłumienie były regulowane dwoma precyzyjnymi opornicami Hartmanna-Brauna. Jako źródło prądu służył 2 lub 4 woltowy akumulator. Potencjał anody był porównywany z normalną elektrodą kalomelową.

Do pracy użyto kilku kapilar, przyczem regulowano tak wysokość naczynia poziomowego z rtęcią, aby czas trwania jednej kropli wynosił 1 do 3 sekund. Użyto również specjalnych naczyń do elektrolizy, pozwalających mieszać roztwory w nieobecności tlenu z powietrza²⁾.

¹⁾ p. Collection des travaux chim. de Tchécoslovaquie 2, 502 (1930).

²⁾ N. Emeljanowa i J. Heyrovsky, Trans. Farad. Soc. 24, 258 (1928).

Powietrze było wypędzane z roztworów czystym wodorem z elektrolizera systemu Bayerle-Tamele ¹⁾.

Roztwory cyjanku rtęciowego, chlorku rtęciowego, azotanu rtęciowego, chlorku potasu i wodorotlenku potasu były przyrządzane z najczystszych preparatów firm *Kahlbaum* i *Merck*. Roztwory były przyrządzane przez odważanie, niektóre następnie były sprawdzane przez miareczkowanie.

Metoda postępowania. Z początku elektrolizowano w zwykłej temperaturze roztwory cyjanku rtęciowego z dodaniem rozlicznych elektrolitów, po uprzednim wypędzeniu tlenu z roztworów.

W otrzymanych polarogramach początek eksponencjalnego wzrostu (oznaczonego literą *b* na rys. 2) określano punktem, w którym styczna przeprowadzona pod kątem 45° dotykała krzywej polarograficznej.

Z zewnętrznej siły elektromotorycznej w tym punkcie obliczano „potencjał wydzielania” π rtęci przez odjęcie potencjału anody π_a , to znaczy w sposób następujący: $\pi = E. M. S. - \pi_a$. W ten sposób otrzymano dane zawarte w tablicy.

Zbadano zatem zależność formy krzywych od stężenia cyjanku rtęciowego i innych elektrolitów, a mianowicie KCl, KOH, KJ, KNO₃, KCN i HCl.

W roztworach cyjanku rtęciowego o stężeniu większym, aniżeli 0,01 mol. wpływ obecności tlenu atmosferycznego był znikomy. Niektóre więc pomiary ze stężeniami roztworami wykonywano przy dostępie powietrza.

Oprócz roztworów cyjanku rtęciowego zbadano analogicznie roztwory chlorku rtęciowego. Również roztwory tlenku rtęci HgO badano w roztworach KOH.

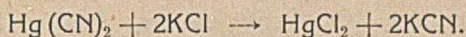
Następnie zbadano wpływ czasu kapania katody i temperatury na kształt krzywych polaryzacji. Do ostatnich badań użyto naczynia elektrolitycznego ogrzewanego parą do temp. 100° , podobnego do przyrządu Menziesa do mierzenia prężności par, przyczem roztwór pozbawiano powietrza strumieniem pary.

Ostatecznie badano krzywe elektrolizy cyjanku rtęci w obecności KCl na stałych elektrodach rtęciowych zapomocą stałej katody. Elektromotoryczna siła polaryzacji była stwierdzona przez wyładowanie spolaryzowanych elektrod przez wielki opór.

DYSKUSJA WYNIKÓW.

Prąd pozostały. Pierwszy mały wzrost prądu *a* (rys. 2), który można zaobserwować na początku przy elektrolizie roztworów Hg(CN)₂ był większy, o ile stężenie KCl było znaczniejsze. Niewątpliwie był on spowodowany wydzielaniem rtęci z produktów powstałych z reakcji:

¹⁾ Chemicke Listy 18, 389 (1924).



Obecność powstałych przytem śladów KCN jest wykazana wartością potencjału anodowego π_a , który jest zawsze bardziej ujemny o 60—100 mV aniżeli potencjał anody w roztworze czystego KCl. Jak stwierdzono dalej, rtęć HgCl_2 w obecności roztworu KCl wydziela się na początku bez napięcia dodatkowego.

Wartości napięcia dodatkowego. Zbadane tutaj zjawisko napięcia dodatkowego następuje po osiągnięciu prądu nasycenia Hg z HgCl_2 , to jest w *b*. Punkt ten jest oznaczony w tablicy 1, jako „potencjał wydzielania“.

T a b l i c a .

roztwór	π_a	π czułość $1/10$	i_d prąd dyfuzyjny w amperach
0,1 n. $\text{Hg}(\text{CN})_2$ + n. KCl	-0,066	—	$2,85 \cdot 10^{-4}$
0,1 n. $\text{Hg}(\text{CN})_2$ + 0,1 n. KCl	-0,030	—	$2,6 \cdot 10^{-4}$
0,1 n. $\text{Hg}(\text{CN})_2$ + 0,01 n. KCl	+0,055	—	—
0,1 n. $\text{Hg}(\text{CN})_2$ + 0,001 n. KCl	+0,069	—	—
0,01 n. $\text{Hg}(\text{CN})_2$ + n. KCl	-0,067	-0,192	$3,85 \cdot 10^{-5}$
0,01 n. $\text{Hg}(\text{CN})_2$ + n. KCl	-0,073	-0,193	*) $2,47 \cdot 10^{-5}$
0,01 n. $\text{Hg}(\text{CN})_2$ + 0,1 n. KCl	-0,044	-0,212	$3,54 \cdot 10^{-5}$
0,01 n. $\text{Hg}(\text{CN})_2$ + 0,1 n. KCl	-0,042	-0,211	*) $2,61 \cdot 10^{-5}$
0,01 n. $\text{Hg}(\text{CN})_2$ + 0,01 n. KCl	+0,010	-0,190	$3,38 \cdot 10^{-5}$
0,01 n. $\text{Hg}(\text{CN})_2$ + 0,001 n. KCl	+0,046	-0,183	—
0,01 n. $\text{Hg}(\text{CN})_2$ + 0,001 n. KCl	+0,045	-0,219	—
0,001 n. $\text{Hg}(\text{CN})_2$ + n. KCl	-0,028	-0,242	$3,46 \cdot 10^{-6}$
0,001 n. $\text{Hg}(\text{CN})_2$ + 0,1 n. KCl	-0,019	-0,271	$3,62 \cdot 10^{-6}$
0,001 n. $\text{Hg}(\text{CN})_2$ + 0,01 n. KCl	+0,054	-0,239	$3,3 \cdot 10^{-6}$
0,001 n. $\text{Hg}(\text{CN})_2$ + 0,01 n. KCl	+0,032	-0,218	*) $3,16 \cdot 10^{-6}$
0,001 n. $\text{Hg}(\text{CN})_2$ + 0,001 n. KCl	+0,047	-0,241	$3,00 \cdot 10^{-6}$
0,01 n. $\text{Hg}(\text{CN})_2$ + n. KOH	-0,241	—	$2,65 \cdot 10^{-5}$
0,01 n. $\text{Hg}(\text{CN})_2$ + 0,1 n. KOH	-0,219	—	$2,9 \cdot 10^{-5}$
0,01 n. $\text{Hg}(\text{CN})_2$ + 0,01 n. KOH	-0,183	—	$3,0 \cdot 10^{-5}$
0,01 n. $\text{Hg}(\text{CN})_2$ + 0,001 n. KOH	-0,095	0,200	$2,85 \cdot 10^{-5}$
0,001 n. $\text{Hg}(\text{CN})_2$ + 0,1 n. KOH	-0,194	-0,234	$3,0 \cdot 10^{-6}$
0,001 n. $\text{Hg}(\text{CN})_2$ + 0,01 n. KOH	-0,163	-0,253	$3,5 \cdot 10^{-6}$
0,001 n. $\text{Hg}(\text{CN})_2$ + 0,001 n. KOH	-0,047	-0,241	$3,6 \cdot 10^{-6}$
0,01 n. $\text{Hg}(\text{CN})_2$ + 0,1 n. KJ	-0,283	—	$3,07 \cdot 10^{-5}$
0,01 n. $\text{Hg}(\text{CN})_2$ + 0,01 n. KJ	-0,195	—	—
0,01 n. $\text{Hg}(\text{CN})_2$ + 0,001 n. KJ	-0,125	-0,205	—

Potencjał wydzielania π nie mógł być określony w bardzo stężonych roztworach z powodu bardzo wielkiego prądu „pozostałego“. W innych

*) W doświadczeniach oznaczonych gwiazdką czas trwania jednej kropli był większy.

roztworach w obecności KCl, punkt zwrotny b mógł być obserwowany przy użyciu czułości galvanometru $1/10$.

Wartości π dla 0,01 norm. roztworów $\text{Hg}(\text{CN})_2$ są stałe i niezależne od stężenia roztworu KCl w granicach od normalnego do 0,001 normalnego.

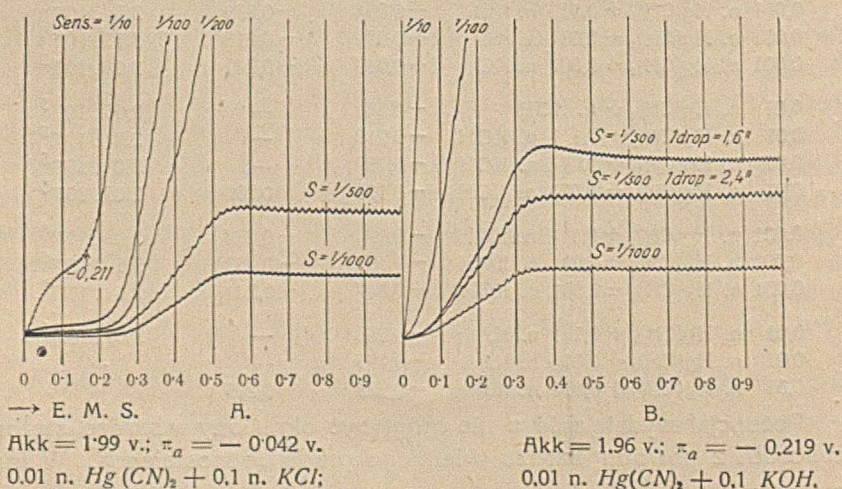
Średnia wartość potencjału wydzielania wynosi $-0,200$ V z odchyleniami $0,010$ V. Trudność dokładnego oznaczenia potencjału wydzielania jest spowodowana silnym „prądem pozostałym“ i koniecznością użycia wobec tego jednej dziesiątej czułości galvanometru.

Również brak wpływu stężenia elektrolitów na roztwór cyjanku rtęci widoczny jest i dla 0,001 normalnego roztworu cyjanku rtęci. Średnia wartość potencjału wydzielania („napięcia dodatkowego“) wynosi tutaj $-0,242$ V.

W roztworach $\text{Hg}(\text{CN})_2$ w obecności większego stężenia KOH potencjał wydzielania nie może być określony z powodu ujemnych wartości potencjału anody π_a , ponieważ początkowy potencjał katody już jest bardziej negatywny, aniżeli sam potencjał wydzielania π (rys. 3 B). Jedynie w obecności rozcieńczonego KOH π_a jest mniej negatywny aniżeli π . Wartość π z roztworu 0,01 norm $\text{Hg}(\text{CN})_2$ wynosi $-0,200$ V i z roztworów 0,001 n $\text{Hg}(\text{CN})_2$ — $0,243$ V.

Potencjał π_a w roztworach KJ jest jeszcze bardziej ujemny, aniżeli w roztworze KOH — przeto jedynie w roztworze 0,01 norm $\text{Hg}(\text{CN})_2 + 0,001$ norm KJ można było obserwować „potencjał wydzielania“. Wynosił on $-0,205$ V, co odpowiada dobrze innym wartościom, otrzymanym z roztworów 0,01 n $\text{Hg}(\text{CN})_2$ w obecności KCl lub KOH.

Rys. 3.



Udowodniono więc w ten sposób, że potencjał wydzielania („na-

pięcie dodatkowe⁴⁾ jest niezależny od rodzaju i stężenia elektrolitów. Również elektrolizowano roztwory $\text{Hg}(\text{CN})_2$ w obecności KCN. Obecność jonów CN' powoduje również, że potencjał anody staje się bardziej ujemny, aniżeli katody, przeto było możliwe mierzenie potencjału wydzielania jedynie z bardzo rozcieńczonych roztworów jonów CN' .

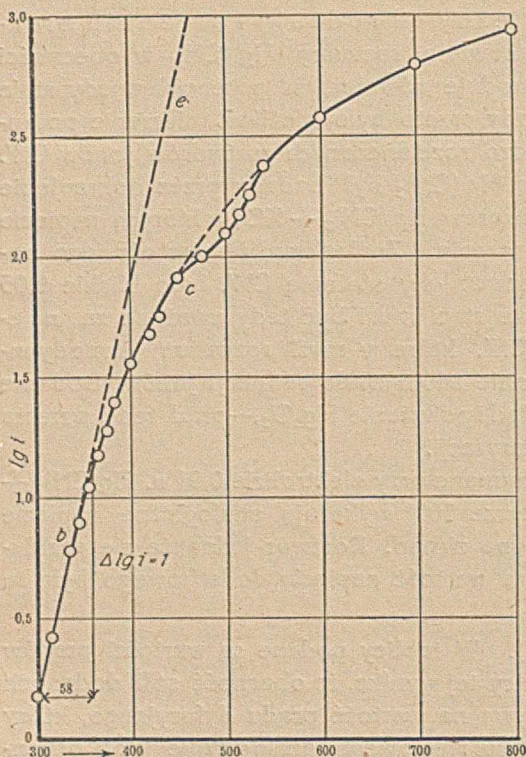
Wpływ dodawania KCN do $\text{Hg}(\text{CN})_2$ był badany przez dokrapianie 0,1 norm roztworu KCN do roztworów $\text{Hg}(\text{CN})_2 + \text{KCl}$, w których napięcie dodatkowe było łatwe do oznaczenia. Znalaziono, że wartość jego pozostaje stała, około $-0,20 \text{ V}$, nawet gdy stężenie CN' , było bliskie 0,05 normalnego. Napięcie dodatkowe rtęci musi być tedy uważane za niezależne od stężenia jonów CN' , które w myśl rozważań termodynamicznych powinny zmienić stężenie zdolnych do redukcji jonów. Dodanie HCl do $\text{Hg}(\text{CN})_2$ powoduje rozkład i powstanie Hg_2Cl_2 ,—prąd tedy wzrasta kolosalnie już na początku polaryzacji.

Krzywe polarograficzne otrzymane przy elektrolizie 0,01 n. $\text{Hg}(\text{CN})_2 + 0,1 \text{ n. KCl}$ w stałej temperaturze 100° wykazują analogiczne napięcie dodatkowe, jak elektrolizowane na zimno. Roztwór jednakże się rozkłada podczas gotowania, przyczem wartość napięcia dodatkowego była ta sama w granicach $20 - 100^\circ$.

Prąd dyfuzyjny (nasycenia). W tablicy podane są wartości prądów dyfuzyjnych i_d (p. rys. 2).—Z tablicy tej wynika, że obecność soli dodanych do roztworów $\text{Hg}(\text{CN})_2$ nie wpływa na wartość prądu dyfuzyjnego, który zależy jedynie od stężenia cyjanku rtęciowego, analogicznie jak i potencjał wydzielania. I tak z 0,01 n. $\text{Hg}(\text{CN})_2$ prąd dyfuzyjny wynosi $3 \cdot 10^{-5} \text{ amp.}$; zależy on od szybkości kapania rtęci (przypadek oznaczony w tablicy gwiazdką). Prądy w roztworach dziesięciokrotnie bardziej stężonych lub rozcieńczonych są odpowiednio dziesięciokrotnie większe lub mniejsze ($3 \cdot 10^{-4}$ albo $3 \cdot 10^{-6} \text{ amp.}$). Również prąd nasycenia i_d nie zależy od przebiegu krzywej w częściach *a*, *b* i *c*. Rys. 3 B wykazuje wzrost prądu nasycenia w związku ze zmniejszeniem czasu trwania jednej kropli rtęci z 2,4 sekund na 1,6 sekund.

Analiza krzywej „polarograficznej“¹⁾. Przesunięcie potencjału wydzielania spowodowanego rozcieńczaniem roztworu $\text{Hg}(\text{CN})_2$ z 0,01 n. na 0,001 n. wynosi około 43 mV. Odwracalne wydzielanie rtęci z dwuwartościowych soli powinno wynosić tedy z dziesięciokrotnym rozcieńczeniem w myśl wzoru termodynamicznego: $RT/2F \ln C_1/C_2$, to jest 28 mV, a z jednowartościowych soli 58 mV. Z wartości 43 nie można wywnioskować jaki typ elektroredukcji ma miejsce w naszym przypadku, wyjaśnia nam to natomiast rys. 4, przedstawiający wynik analizy krzywych z rys. 2.

1) Patrz „Kosmos B“ loc. cit. str. 348.



E. M. S. polaryzacji w millivoltach.

Rys. 4.

Potencjał wydzielania pozostaje niezmienny, bez względu na to, czy po nieciągłym skoku w *c*, „maksimum“ pojawia się czy też nie. Również szybkość kapania i dodatek elektrolitów ma wielki wpływ na powstawanie maksimum, lecz te warunki nie wpływają na wartość π .

Napięcie dodatkowe na innych połączeniach rtęciowych było zbadane w roztworach HgO i HgCl₂. Roztwór HgO stanowił nasycony roztwór tlenku miedzi sporządzony przez utworzenie jego zawiesiny w 0,01 n. KOH. Elektrolizę wykonano po kilkugodzinnem przepuszczaniu gazowego wodoru. Krzywe wykazały wzrost prądu na początku polaryzacji, bez żadnego napięcia dodatkowego, chociaż potencjał anodowy nie był bardziej negatywny aniżeli 0,1 V, to znaczy potencjał katody na początku polaryzacji był jeszcze bardziej pozytywny aniżeli wynosiła wartość napięcia dodatkowego dla rtęci (między 0,2 — 0,3 V).

W myśl teorii Heyrovskiego¹⁾ i Herasymenki²⁾ krzywe polaryzacji przebiegają stosownie do równania

$$i = K \cdot e^{-\frac{\pi \cdot n \cdot F}{R \cdot T}}$$

jeżeli potencjał wydzielania

$$\pi = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c}{i} + K',$$

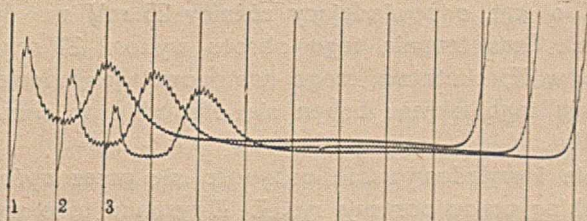
gdzie *n* — wartościowość zredukowanego jonu, *c* — stężenie ciała zredukowanego. Z wykresu wynika, że wartość *n* wynosi jeden, krzywa odpowiada redukcji jednoelektronowej. Podobna analiza innej krzywej dała analogiczny wynik (p. Kosmos).

„Maksyma“ na krzywych polaryzacji, występujące podczas elektrolizy, nie będą przedmiotem dyskusji w niniejszej pracy, ponieważ nie mają wpływu na badany tutaj proces elektrodowy *b*.

¹⁾ J. Heyrovský. Phil. Mag. 45, 303, (1923).

²⁾ P. Herasymenko. Zeltsch. f. Elektrochemie 34, 74, 129, (1928).

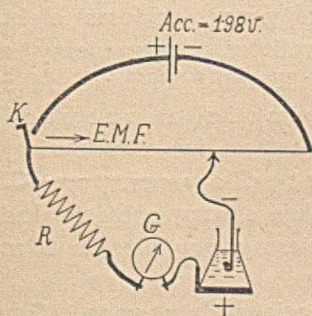
Elektroliza roztworów HgCl_2 była wykonana w obecności KNO_3 , KCl i KOH . Napięcie dodatkowe przy katodowej redukcji rtęci było wyraźnie widoczne na krzywych polarograficznych, zdjętych w roztworze KNO_3 , chociaż rozkład HgCl_2 następujący podczas obecności metalicznej rtęci nie pozwalał na dokładne pomiary z powodu złej odtwarzalności krzywych i zmian potencjału anodowego. Krzywe, otrzymane z roztworów KCl były regularne i wykazywały na początku polaryzacji stromy wzrost, który w obecności większego stężenia HgCl_2 przechodził w maksimum (p. rys. 5). Za tem maksimum następowało drugie mniej czułe na zmiany, jak wynika z rys. 5.



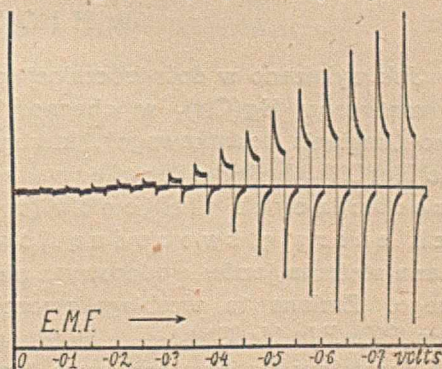
Rys. 5.

- krzywa 1. nas. roztwór $\text{KCl} + 0,017 \text{ n. HgCl}_2$
 - „ 2. 25 cm^3 roztworu 1. + $5 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$
 - „ 3. 25 cm^3 „ 1. + $10 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$
- czułość galwanometru $1/2500$.

Badania ze stałą katodą rtęciową. Jako stała katoda do doświadczeń służyła mała czarka szklana średnicy 4 mm z wtopionym w dno drucikiem platynowym i napełniona rtęcią. Do elektrolizy użyto $0,01 \text{ n Hg}(\text{CN})_2 + 0,01 \text{ n KCl}$. Elektrolizy dokonywano przy dostępie powietrza.



Rys. 6.



Rys. 7.

Napięcie dodatkowe było wyraźne i tegoż rzędu ($-0,2 \text{ V.}$), co i na kropkowej elektrodzie. Krzywe jednakże nie były odtwarzalne, jak to zawsze ma miejsce na stałych katodach. Roztwory azotanu rtęciowego w KNO_3

nie wykazywały napięcia dodatkowego. Regularny przyrost prądu następował od początku wzrostu elektromotorycznej siły polaryzacji, jak to stwierdzili P. Herasymenko, J. Heyrovský i K. Tančakivský¹⁾.

Ponieważ urządzenie ze stałą katodą pozwalało na mierzenie „polaryzacji“ albo „przeciwnej siły elektromotorycznej“, wykonano następujące doświadczenie. Schemat połączeń uwidoczniiony jest na rys. 6, przy czym użyto polarografu w celu rejestracji przebiegu prądu podczas polaryzowania i wyładowywania stałej katody. Postępowano w sposób następujący: początkowo prąd włączano przy pomocy klucza K, w tym czasie bęben potencjometryczny i kamera fotograficzna obracały się bardzo powoli o kąt, odpowiadający różnicy 25 mV na drucie potencjometrycznym. Czas trwania tego obrotu wynosił 22 sek. Następnie prąd włączano w K, skutkiem czego następowało wyładowanie przez R. Podczas trwania tego okresu bęben się obracał z tą samą szybkością dalej o 25 mV.

Ładowanie i wyładowywanie odbywało się przez opór 100.000 ohmów R. Przebieg prądu obrazuje rys. 7. Z rysunku tego wynika, że napięcie dodatkowe wynosi około 0,2—0,3 V. Przeciwna siła elektromotoryczna w tym okresie jest bardzo mała i pojawia się dopiero, gdy siła elektromotoryczna osiąga wartość *b* (rys. 2).

Należy tutaj wspomnieć, że potencjał katody w końcu każdego okresu ładowania i wyładowywania musi być skorygowany o wartość, odpowiadającą spadkowi potencjału przez opór 100.000 ohmów, a więc:

$$\pi = E. M. S. - \pi_a - iR.$$

Wartość *iR* wynosi 0,168 V, dla EMS między 0,6—0,8 V.

W N I O S K I.

Jak wykazano w doświadczalnej części tej pracy, podczas elektrolizy roztworów $Hg(CN)_2$ w obecności elektrolitów, obserwujemy zjawisko „napięcia dodatkowego“, którego wartość zależy jedynie od stężenia $Hg(CN)_2$, będąc niezależną od obecności nawet bardzo adsorbujących się jonów (np. J'), lub jonów zmieniających energię swobodną jonów rtęciowych (np. CN'). Zmiana stężenia jonów wodorowych nie wywołuje zmiany napięcia dodatkowego. Zmiana ta przebiega z rozcieńczeniem w przybliżeniu w myśl wzoru $RT/nF \ln Hg(CN)_2$.

Rozważmy możliwą przyczynę tego napięcia dodatkowego. Gdyby na katodzie wydzielane były takie same atomy rtęci, które wchodzi do roztworu na anodzie i obydwa procesy były odwracalne, nie mogłoby

¹⁾ P. Herasymenko, J. Heyrovský i K. Tančakivský. Trans: Farad. Soc. 25, 1, (1929).

ono istnieć. Pozostaje więc do rozpatrzenia albo 1) że inny rodzaj atomów rtęci zostaje wydzielony na katodzie, aniżeli wchodzi do roztworu, albo 2) że proces katodowy jest nieodwracalny.

W przypadku 1) możnaby przypuścić, że zostają wydzielone na katodzie „superaktywne“ albo „podniecone“ atomy rtęci, które miałyby bardziej negatywny potencjał wydzielania, aniżeli potencjał wydzielania „normalnych“ atomów rtęci, dzięki np. większej prężności roztwórczej. Taki przypadek bowiem został znaleziony podczas elektrolizy soli żelaza na katodzie kroplowej¹⁾, a jego możliwość omówiona przy badaniu elektrolizy cyjanowodorowych soli zespolonych cynku²⁾.

Gdyby proces wydzielania katodowego przebiegał odwracalnie, musiałby on zależeć od stężenia swobodnych jonów rtęciowych $[Hg^{II}]$, stosownie do formuły $\frac{RT}{2F} \ln [Hg^{II}]$, której ważności jednakże nie stwierdzono, ani podczas zmiany stężenia $Hg(CN)_2$, ani po dodaniu nadmiaru KCN. Przeto proces katodowy, warunkujący powstawanie napięcia dodatkowego, nie może być uważany za odwracalny.

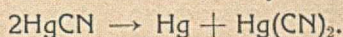
W przypadku 2) można sobie wyobrazić kilka nieodwracalnych schematów:

a) Wtórna redukcję drobin cyjanku wodorem „in statu nascendi“. Proces ten musiałby zależeć od stężenia jonów wodorowych, co jednakże nie ma miejsca, ponieważ w alkalicznych roztworach (KOH) wartość napięcia dodatkowego jest taką samą, jak w roztworach obojętnych (KCl).

b) Zmiany (przesunięcia) potencjału wydzielania π , wynoszące około 50 mV z dziesięciokrotnym rozcieńczeniem $Hg(CN)_2$ mogłyby naprowadzić na myśl, że elektroredukcja jest pierwotnie jednowartościowa, a mianowicie:



która przebiega następnie samorzutnie w myśl równania:



Lecz wówczas proces pierwotny musiałby być zależny od stężenia jonów CN' , co nie ma miejsca w rzeczywistości.

Musimy przeto sobie wyobrazić proces nieodwracalny, który pozwoli nam wytłumaczyć istnienie napięcia dodatkowego i jego zależność od wzoru

$$\frac{RT}{F} \ln [Hg(CN)_2].$$

Ostatecznie jest więc proponowany mechanizm następujący:

c) Niezwykle mała jonizacja cyjanku rtęciowego w roztworach, a zarówno i powolność reakcji (bardzo wyraźna np. w reakcji z H_2S) pozwala przypuszczać, że napięcie dodatkowe jest pewnym rodzajem pasywności katodowej, spowodowanej powolnością jonizacji niezdisocjowanych dro-

¹⁾ J. Herovský i B. Souček. *Compt. Rend.* 183, 125, (1926).

²⁾ J. Pines. *Coll. des trav. chim. de Tchécoslovaquie*, 1, 429, 1929.

bin $\text{Hg}(\text{CN})_2$. To wyjaśnienie jest podobne do podanego w przypadku elektrolizy zespolonych soli cynku¹⁾.

Roztwory HgCl_2 , zawierające więcej swobodnych jonów rtęci aniżeli roztwory HgCN_2 , jak bowiem wiadomo, reagują prędzej i wykazują podczas elektrolizy znacznie mniejszą tego rodzaju pasywność. Zakładamy więc tutaj, że rtęć jest wydzielana nie z wolnych jonów, lecz z niezjonizowanych drobin $\text{Hg}(\text{CN})_2$ lub HgCl_2 .

W ten sposób wyobrażamy sobie, że drobina jest rozrywana na powierzchni elektrody. To rozerwanie może być spowodowane polem elektrycznym, istniejącym pomiędzy elektrodą i roztworem. Istnienie pewnej wartości napięcia dodatkowego świadczy, że pole elektryczne musi osiągnąć pewną wartość, począwszy od której może spowodować rozerwanie drobin na jony.

Spadek pola w badanych roztworach jest znikomo mały, ponieważ potencjał spada w roztworze bardzo nieznacznie, mianowicie parę mV na cm. Największego efektu pola elektrycznego należy się spodziewać w pobliżu powierzchni katody, gdzie w warstewce o grubości rzędu drobin znajduje się cały spadek potencjału, a więc wyrażony w voltach na centymetr jest bardzo wielki.

Mając na względzie powyższe rozważania, sformułujmy teraz zależność między natężeniem prądu i i potencjałem katody π , to znaczy, wyprowadźmy przebieg krzywej polaryzacji.

Natężenie prądu i odpowiada ilości rozerwanych w jednostce czasu drobin w polu elektrycznym π , działającym w najbliższej warstewce obok katody. Załóżmy, że każda drobina wymaga energii A na jej zjonizowanie. Energia ta może być dwu rodzajów: 1) Energia kinetyczna translacyjna E , która działa z chwilą, gdy drobina trafia w powierzchnię elektrody lub inną drobinę, powodując aktywację albo nawet jonizację przez zderzenie i 2) Energia pola elektrycznego w warstewce międzyfazowej, która przyczynia się do jonizacji wartością $-\pi \cdot 2 \cdot \epsilon$ (gdzie ϵ nabój elementarny; znak ujemny wykazuje, że energia elektryczna wzrasta, gdy π staje się bardziej negatywne).

Warunki do zjonizowania drobin, która wpada do warstewki międzyfazowej są tedy następujące:

$$E - \pi \cdot 2 \cdot \epsilon \geq A.$$

Ilość drobin, która wpada w jednostce czasu do warstwy przykatodowej jest proporcjonalna do stężenia c drobin w roztworze. Tylko ta ich część może być zjonizowana, a więc ulec może redukcji, których energia translacyjna wynosi co najmniej $E = A + \pi \cdot 2 \cdot \epsilon$.

¹⁾ J. Pines. Coll. des trav. chim. des Tchécoslovaquie 1, 429 (1929).

Ilość tę można obliczyć z wzoru Boltzmann'a

$$c \cdot e^{-\frac{E}{E_0}} \text{ gdzie } E_0 = \frac{x}{2} k \cdot T.$$

Przyпускаjemy tutaj, że ten uproszczony wzór jest w przybliżeniu ważny dla drobin w roztworze, jeżeli x wyraża stopnie swobody (w naszym przypadku najprawdopodobniej $x=3$). Natężenie prądu i jest proporcjonalne do ilości drobin zjonizowanych w jednostce czasu, a więc:

$$i = K \cdot c \cdot e^{-\frac{E}{E_0}} = K \cdot c \cdot e^{-\frac{2\pi \cdot \varepsilon + A}{E_0}}$$

Podstawiając wartość E_0 i mnożąc licznik i mianownik ułamka przez liczbę Avogadry N , otrzymamy:

$$i = K \cdot c \cdot e^{-\frac{\pi 2F + AN}{RTx/2}}, \text{ albo } i = K' \cdot c \cdot e^{-\frac{4\pi F}{xRT}} \quad (1)$$

Jest to zależność między i i π . Możemy ją napisać następująco:

$$\pi = \frac{x}{4} \frac{RT}{F} \ln \frac{c}{i} \cdot \frac{1}{k'}.$$

Odpowiada ona właśnie otrzymanej eksperymentalnie formie krzywych polaryzacji (porównać formuły J. Heyrovskiego i P. Herysymenki i. c.).

Zmiany potencjału wydzielania z rozcieńczeniem oddaje nam obecny wzór (1).

Zróżniczkujmy to równanie

$$\frac{di}{d\pi} = K' \cdot c \cdot e^{-\frac{4\pi F}{xRT}} \left(-\frac{4F}{xRT} \right) = K'' \cdot c \cdot e^{-\frac{4\pi F}{xRT}}$$

Dla dwóch „ekwitangencjalnych“ punktów na dwóch krzywych, otrzymanych w roztworach o stężeniach C_1 i C_2 otrzymamy:

$$\frac{di}{d\pi} = K'' \cdot c_1 \cdot e^{-\frac{4\pi_1 F}{xRT}} = K'' \cdot c_2 \cdot e^{-\frac{4\pi_2 F}{xRT}},$$

a stąd:

$$\pi_1 - \pi_2 = \frac{xRT}{4F} \ln \frac{c_1}{c_2},$$

t. j. przesunięcie potencjału wydzielania powinno wynosić 42 mV, gdy $x=3$.

Z założenia $E - \pi \cdot 2\varepsilon \geq A$ wynika, że gdy $\pi = \frac{A}{2\varepsilon}$, $-E$ jest 0, to znaczy, że od pewnego potencjału π począwszy (potencjał z ujemnym znakiem) wszystkie drobin, wpadające do warstwy międzyfazowej, są jonizowane polem elektrycznym, a więc dalszy wzrost π nie może spowodować wzrostu prądu i . Otrzymujemy „prąd nasycenia“ o wartości $i = k' \cdot c$. Matematycznie π jest tedy ograniczone w wyrażeniu (1):

$$0 > \pi > \frac{A}{2\varepsilon}.$$

Z powyższego wynika, że krzywe polaryzacji wyprowadzone na drodze rozważań kinetycznych i nieodwracalnych odpowiadają przebiegowi

odwracalnych krzywych polaryzacji i posiadają charakter krzywych eksperymentalnie stwierdzonych.

Przeto możemy twierdzić, że napięcie dodatkowe rtęci jest spowodowane powolnością samorzutnej jonizacji połączeń rtęciowych i że polaryzacja katodowa jest tego rodzaju, jak gdyby rtęć była polaryzowana w roztworze pozbawionym jonów rtęci.

S t r e s z c z e n i e.

Zbadano zjawisko napięcia dodatkowego, występujące podczas elektrolizy wodnych roztworów cyanku rtęciowego na kropkowej katodzie rtęciowej.

Krzywe polaryzacji wykazują, że z 0,01 n. $\text{Hg}(\text{CN})_2$ rtęć zaczyna się wydzielać przy $-0,200$ V, z 0,001 n. $\text{Hg}(\text{CN})_2$ przy $-0,242$ V (od normalnej elektrody kalomelowej) niezależnie od obecności innych elektrolitów (KCl, KOH, KCN, KJ).

Napięcie dodatkowe jest spowodowane powolnością jonizacji $\text{Hg}(\text{CN})_2$. Jonizacja cząsteczki następuje, gdy wpadnie ona do warstwy spadu potencjału katodowego. Ilość cząsteczek, zdolnych do jonizacji, jest obliczona kinetycznie. Przebieg obliczonych tą drogą krzywych zależności natężenia prądu od elektromotorycznej siły polaryzacji odpowiada krzywym eksperymentalnym.

Poczuwam się do obowiązku, aby podziękować Zarządowi Funduszu Kultury Narodowej za pomoc finansową, która mi umożliwiła wykonanie tej pracy.

Również serdecznie dziękuję Panu Prof. Dr. J. Heyrovskiemu za poruczenie mi tematu oraz liczne rady, których chętnie udzielał podczas jej wykonywania.

Instytut Chemji Fizycznej
Uniwersytetu Karola w Pradze.

S u m m a r y.

The nature of overpotential observed in the electro-deposition of mercury at the dropping mercury cathode from aqueous solutions of mercury cyanide has been investigated.

Polarographic current-voltage curves show that mercury deposits at -0.200 v. from 0.01 n. $\text{Hg}(\text{CN})_2$ solutions and at -0.242 v. from 0.001 n. $\text{Hg}(\text{CN})_2$ solutions whatever be the concentration of added electrolyte (KCl, KOH, KCN, KI).

The overpotential is explained as being caused by the slowness of ionisation of $\text{Hg}(\text{CN})_2$ and an irreversible process is imagined, in which certain molecules entering into the cathodic interfacial potential gradient are ionized, their number is deduced kinetically and thus the shape of the current-voltage curves deduced.

The Physico-Chemical Institute
Charles' University Prague.

W. KEMULA.

Studja polarograficzne II.

Badanie nieciągłości i maksymów otrzymanych na krzywych polaryzacji w roztworach cyjanku rtęciowego¹⁾.

Etudes polarographiques II. Etude des discontinuités et des maxima que présentent les courbes de polarisation des solutions du cyanure mercurique.

Otrzymano (13.IV.31).

W S T Ę P.

E. Varasova²⁾ i M. Dillinger³⁾ w swych pracach spostrzegli, że galwanometr o długim okresie wahnienia (2—5 sekund) nie nadaje się do badania przebiegu szybkich procesów, zachodzących na każdej kropli, podczas elektrolizy na kropłowej rtęciowej katodzie⁴⁾. Specjalnie dało się to odczuć przy badaniu maksymów na krzywych polaryzacji, które w myśl teorii J. Heyrovskiego⁵⁾ polegają na szybkim wyładowaniu ciała redukującego się, prowadzącem przy dalszym wzroście elektromotorycznej siły polaryzacji do zupełnego wyczerpania się warstwy przykatodowej. W następstwie tego wyczerpania się prąd maksymalny spada do poziomu zwykłego prądu dyfuzyjnego⁶⁾, co tłumaczy Heyrovský zanikiem działania sił adsorpcji dzięki powstawaniu wyczerpanej i izolującej warstwy międzyfazowej.

¹⁾ Porównaj: Coll. des trav. chim. de Tchecoslovaquie 2, 502, (1930).

²⁾ E. Varasova. Coll. " " " 2, 8, (1930).

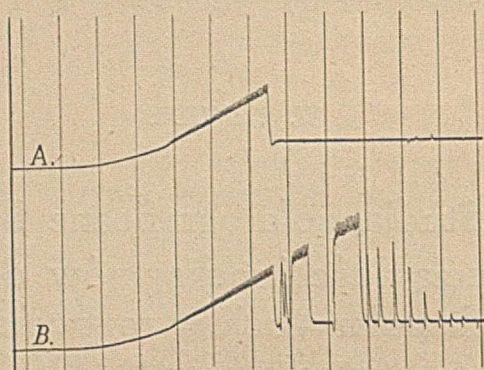
³⁾ M. Dillinger. Coll. " " " 1, 638, (1929).

⁴⁾ Patrz: W. Kemula. Roczniki Chemji, praca poprzednia 379, (1931).

⁵⁾ N. Emeljanova i Heyrovský. Trans. Farad. Soc. 24, 257, (1928).

⁶⁾ Wyjaśnienie patrz: „Kosmos“ B. 40, 333, (1930).

Autor spostrzegł, że krótkie przerwy prądu polaryzującego wystarczają, aby maksimum ponownie powstało na pewien dalszy okres (rys. 1 B), gdy normalnie następował już prąd nasycenia (rys. 1 A), jak to wynika



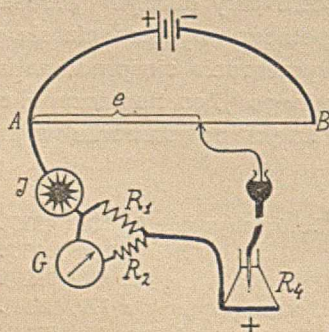
Rys. 1.

Krzywa A: E. M. S. polaryzacji nieprzerywana
 " B: " " " przerywana
 Roztwór 0'001 n Hg(CN)₂, 0,001 n KCl. Cz. 1/60.

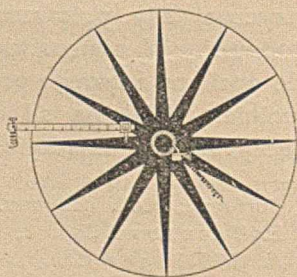
z rys. 1. Spostrzeżenie to zdawało się nadawać bardzo do badania natury zjawisk przy powstawaniu maksimum, jednakże do jego zbadania konieczne było użycie galvanometru o bardzo krótkim okresie wahnienia.

APARATURA.

Użyto do pomiarów galvanometru strunowo-torsyjnego (torsion-string galvanometer) firmy Kipp en Zoonen w Delft. Przy natężeniu prądu 1,5 amp. w uzwojeniu magnesów, tłumienie było zupełnie wystarczające. Stałe galvanometru w tych warunkach były następujące: opór wewnętrzny 10 ohm, okres wahnienia 0,01 sek., czułość $7,5 \cdot 10^{-7}$ amp. na mm skali. Czułość galvanometru zmieniano przy pomocy upustu, jak wykazuje rys. 2.



Rys. 2.



Rys. 3.

Przy włączaniu upustu zwracano specjalną uwagę, aby całkowity opór był mały w porównaniu do oporu naczynia elektrolitycznego, w przeciwnym bowiem razie tylko część załączonego napięcia, odprowadzonego z drutu potencjometrycznego AB (rys. 2) polaryzowałaby elektrody. Mianowicie w chwili włączenia prądu spadek potencjału w roztworze nie jest równy wartości e , lecz jej ułamkowi $e \cdot \frac{R_1}{R + R_1}$, tej też elektromotorycznej sile polaryzacji odpowiada powstała elektromotoryczna siła spolaryzowana ($1/R = 1/R_1 + 1/R_2$).

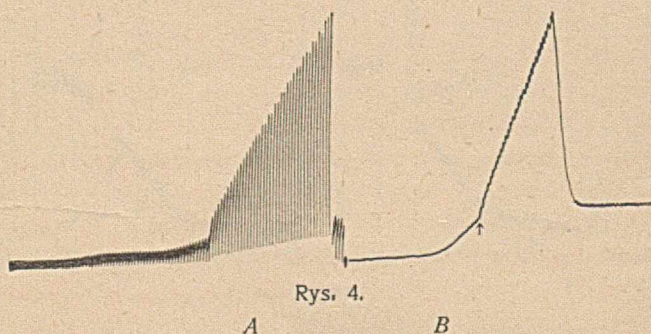
Do badań z prądem przerywanym użyto specjalnego przerywacza (rys. 3), pozwalającego włączać prąd na czas od 0,01 sek. do 0,03 sek., przy czym stosunek czasu trwania prądu włączonego do przerwy mógł być zmieniany w granicach 5:1 do 1:20¹⁾.

Zmiany natężenia prądu były rejestrowane na papierze światłoczułym albo na filmie, nawiniętym na bębnie obracającym przy pomocy mechanizmu zegarowego. Czas trwania jednego obrotu bębna można było zmieniać w granicach od 7,5 do 90 sek.

Stosowana siła elektromotoryczna była pobierana z potencjometru na polarografie. Do badania krzywych polaryzacji użyto zwykłego polarografu, jak opisano w części pierwszej niniejszych badań²⁾.

KRZYWE OTRZYMANE ZAPOMOCĄ GALWANOMETRU O DŁUGIM OKRESIE WAHNIENIA.

Dwa rodzaje nieciągłości. W pracy poprzedniej (loc. cit.) spostrzeżono na krzywych polaryzacji w roztworach $Hg(CN)_2$ dwa nieciągłe skoki. Rys. 4B wykazuje ogólny przebieg takiej krzywej, zdjętej zapomocą



Roztwór: 0'001 n $Hg(CN)_2$ + 0'001 n KCl.

¹⁾ Wykonała fabryka: Dr. V. Nejedlý. Praha. XIX. Vokovice. Husova 76. Czechosłowacja.

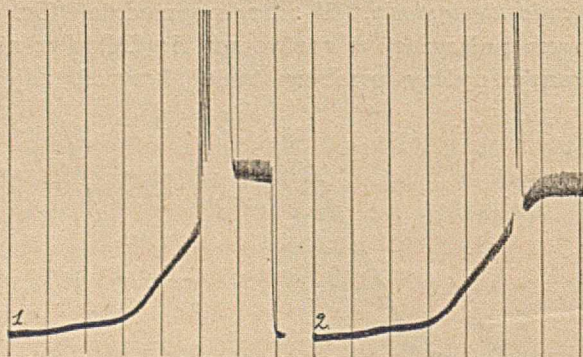
²⁾ W. K e m u l a. P. praca poprzednia.

galwanometru o długim okresie wahnienia (5 sek.). Przyjrzyjmy się początkowemu łagodnemu zagięciu krzywej *b*, nieciągłemu wzrostowi *c* i nagłemu spadowi prądu z maksimum na prąd nasycenia. Nagłość następowania ostatnich dwu zmian wymagała — jak wspomniano wyżej — ich badania przy pomocy galwanometru o krótkim okresie wahnienia. Rys. 4 A wykazuje szczegóły, zdjęte przy badaniu takim galwanometrem. Badanie tych szczegółów jest celem niniejszej pracy.

Warunki powstawania maksymów zostały omówione poprzednio w pracach innych badaczy (Varasova, Dillinger, Emeljanova i Heyrovský, Rasch ¹⁾). Warunkiem powstania drugiej nieciągłości, t. j. nagłego spadku prądu z maksimum na prąd nasycenia było dodanie do $\text{Hg}(\text{CN})_2$ elektrolitu celem zwiększenia przewodnictwa roztworu (Dillinger). Gdy stężenie dodanego elektrolitu było większe od stężenia $\text{Hg}(\text{CN})_2$, maksimum zależało od czasu trwania kropli tworzącej katodę, mianowicie znikало, gdy czas trwania kropli stawał się długi.

Warunki powstawania pierwszej nieciągłości (podobne do obserwowanych przez E. Varasovę przy redukcji tlenu atmosferycznego) dla $\text{Hg}(\text{CN})_2$ były następujące.

Powstawanie pierwszej nieciągłości najlepiej było widoczne w roztworze o składzie: 0,001 n $\text{Hg}(\text{CN})_2$, 0,001 n KCl i 0,01 n $\text{Hg}(\text{CN})_2$, 0,1 n KCl, o ile czas trwania jednej kropli wynosił około 2 sek. Wpływ zmiany czasu trwania kropli jest widoczny z rys. 5 i 6. Zdjęcie na Rys. 6 otrzymano za pomocą galwanometru torsyjnego (w tym samym roztworze).



Rys. 5.

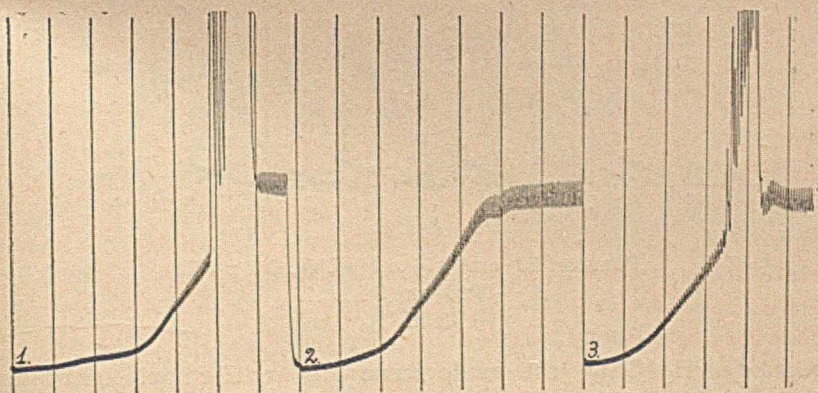
Roztwór: 0,01 n $\text{Hg}(\text{CN})_2$, 0,1 n KCl
 krzywa: 1.: czas kropli 2,41 sek.
 " 2.: " " 2,74 "
 Czui. $\frac{1}{100}$.

¹⁾ J. Rasch, Coll. 1. 560, (1929).

Spostrzeżono przytem, że potencjał π_d , przy którym powstaje nieciągłość staje się bardziej negatywny, a równocześnie druga nieciągłość następuje wcześniej, tak że szerokość maksimum maleje przy zmniejszaniu się czasu trwania kropli rtęci, aż zupełnie znika przy bardzo wolnem kapaniu (rys. 6). Naprzykład przy czasie trwania kropli 1,72 sek. $\pi_d = -0,468$ V; 2,2 sek., $\pi_d = -0,500$ V; 2,75 sek., $\pi_d = -0,530$ V. Przy 3,4 sek. niema nieciągłości wogóle. Z rys. 5 i 6 widoczne jest podobieństwo nieciągłości.

Zbadano następnie wpływ składu roztworów. Przy nadmiarze cyjanku rtęciowego w porównaniu do KCl nieciągłość nie powstaje, obydwa stężenia powinny być conajmniej tegoż rzędu. Przy zachowaniu stałego stężenia cyjanku rtęciowego — 0,01 n — badano wpływ różnych anjonów i katjonów, zamiast tego samego stężenia KCl. Krzywe otrzymano przez elektrolizę: 0,01 n KCl, 0,01 n BaCl₂, 0,01 n AlCl₃, 0,01 n K₂SO₄, 0,01 n K₂HPO₄, 0,05 n KCl, 0,05 n K₂SO₄, 0,05 n K₂HPO₄, 0,05 n K₄Fe(CN)₆, nie stwierdzono jednakże wyraźnego wpływu na położenie nieciągłego skoku.

Wszystkie wymienione jony są powierzchniowo nieczynne, to znaczy nie adsorbują się wyjątkowo silnie. Ponieważ przypuszczano, że powstawanie pierwszej nieciągłości jest uwarunkowane siłami adsorbcyjnymi, zbadano wpływ silnie adsorbtywnych, „kapilarnie-aktywnych“ jonów J'. Wpływ dodania jodku potasu był następujący (patrz rys. 7):



Rys. 7.

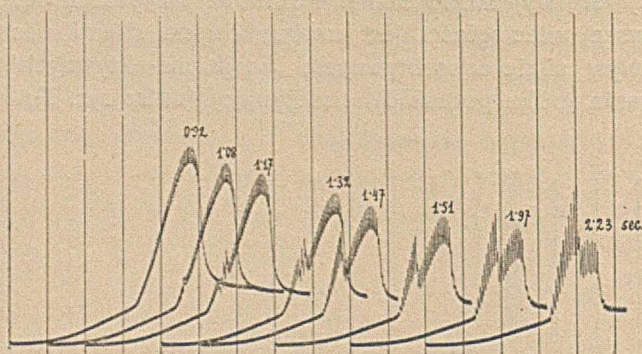
Roztwór: 0,01 n Hg(CN)₂, 0,1 KCl
 krzywa 1.: roztwór czysty
 " 2.: do 18 cm³ dodano 2 krople 0,1 n KJ
 " 3.: " 18 " " 8 " 0,1 " "
 Czł. $\frac{1}{100}$

Pierwsze dwie krople 0,1 n KJ, dodane do 18 cm³ 0,01 n Hg(CN)₂ w 0,1 n KCl spowodowały zupełne zniknięcie maksimum, a więc zniknięcie obydwu nieciągłości. Następne dodanie ośmiu lub więcej kropeł 0,1 n roztworu KJ powodowało ponowne powstawanie nieciągłego maksimum z wyraźną pierwszą nieciągłością. Doświadczenie to powtórzono kilkakrotnie, używając bardziej rozcieńczonych roztworów KJ i postępując w ten sam sposób. Niżej podano niektóre wyniki, gdy czas trwania jednej kropli wynosił 2,4 sek.

Skład roztworu			π_d	Uwaga
0,01 n Hg(CN) ₂	0,1 n KCl		- 0,396 v.	
"	"	+ 0,00014 n KJ	-	niema maksimum
"	"	0,00030	"	" "
"	"	0,0015	" - 0,454	" "
"	"	0,01	" - 0,341	" "

Ponowne powstawanie i przesunięcie maksimum można przypisać powstawaniu zespolonego anjonu [Hg(CN)₂J₂]²⁻ i będzie dalej rozważane.

Powstawanie podwójnego maksimum, opisanego w badaniach Varasowej spostrzeżono w mieszaninie KCl i KJ ze zmianą czasu kapania katody. Fakt ten unaocznia polarogram rys. 8 i jest dowodem,



Rys. 8.

Roztwór: 20 cm³ 0.01 n Hg(CN)₂, 0.1 n KCl
+ 0.16 cm³ 0.1 n KJ
Czuł. 1/100.

że redukcja Hg(CN)₂ jest analogiczna do redukcji nieelektrolitu O₂ w obecności nieredukujących się elektrolitów.

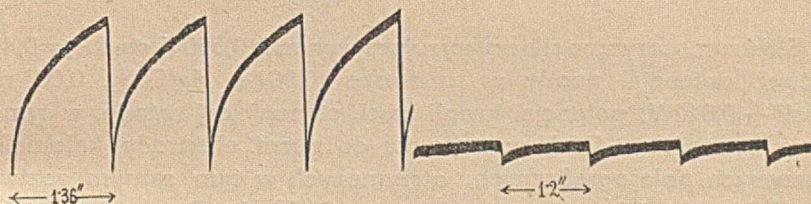
Naturę i zachowanie się drugiej nieciągłości, t. j. nagłego spadku prądu z maksimum na prąd nasycenia zbadano poprzednio również dostatecznie eksperymentalnie i teoretycznie¹⁾ i przeto zrezygnowano

¹⁾ P. Herasymenko, J. Heyrovský, K. Tančakivsky. Trans. Farad. Soc. 24, 257, (1929).

z ponownego badania przy pomocy galwanometru o długim okresie wahań.

KRZYWE OTRZYMANE PRZY UŻYCIU GALWANOMETRU STRUNOWO-TORSYJNEGO.

Już na rys. 4 A i 6 podano przykłady krzywych polaryzacji, otrzymanych przy pomocy galwanometru Molla o okresie wahań 0,01 sek. Obracanie się bębna rejestrującego było bardzo powolne i przeto krzywe, odpowiadające przebiegowi prądu na każdej kropli, były zbyt ciasno umieszczone obok siebie, co uniemożliwiło wyciąganie wniosków. Oprócz tego napięcie stale wzrastało, ponieważ potencjometr stale się obracał. Zmieniono więc urządzenie w ten sposób, że papier fotograficzny, rejestrujący przebieg prądu, poruszał się znacznie prędzej, a elektromotoryczna siła polaryzująca pozostawała stała. Rys. 9 wykazuje najprostsze krzywe otrzymane w ten sposób przy elektrolizie roztworów azotanu rtęciowego, w którym powstaje tylko druga nieciągłość i możliwa jest tylko polaryzacja stężeniowa, prowadząca do powstawania prądu nasycenia.

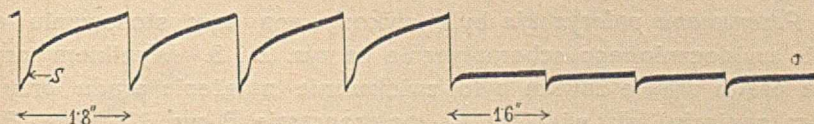


Rys. 9.

A, przy $e = 0,400$ V.

B, przy $e = 0,800$ V.

roztwór: 0'01 n HgNO_3 , 0'01 n HNO_3 . Czujl. $\frac{1}{10}$.



Rys. 10.

A, przy $e = 0,656$ V.

B, przy $e = 0,670$ V.

roztwór: 0'01 n Hg(CN)_2 , 0.1 KCl. Czujl. $\frac{1}{10}$.

Rys. 9 A przedstawia przebieg prądu podczas trwania polaryzacji, gdy istnieje „prąd adsorpcji“ w okolicy — 0,400 V., Rys. 9 B przedstawia przebieg prądu, gdy osiągnięte już zostało napięcie, powodujące powstawanie „prądu nasycenia“ w okolicy — 0,800 V. Przebieg prądu tego typu uważamy za charakteryzujący maksimum, posiadające jedynie drugą nieciągłość, a więc normalne. Zbadano również roztwory, gdzie powstaje i pierwsza nieciągłość (rys. 10). Obecność pierwszej nieciągłości widoczna

jest również z nieciągłego przebiegu prądu podczas polaryzowania pojedynczej kropli elektromotoryczną siłą w okolicy powstawania nieciągłego maksimum na krzywej polarograficznej (0,656 V. w roztworze 0,01 n $\text{Hg}(\text{CN})_2$, 0,1 n KCl — patrz rys. 10 A). Przebieg prądu na każdej kropli, przy polaryzowaniu napięciem, przy którym już został osiągnięty prąd nasycenia, jest identyczny z przebiegiem normalnym (por. rys. 9 B i 10 B). Można więc przyjąć, że pierwsza nieciągłość rzeczywiście odpowiada nagłemu wzrostowi prądu w s (rys. 10 A), co da się z łatwością sprawdzić zapomocą następującego prostego obliczenia potencjału katodowego, do którego została naładowana kropla rtęci tworząca katodę w tym punkcie.

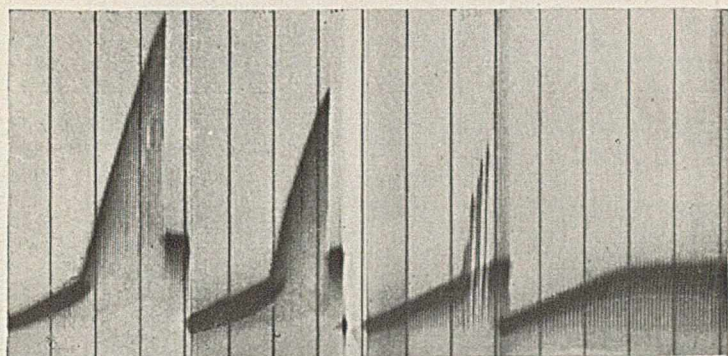
W punkcie s odchylenie galwanometru wynosi 6 mm, t. j. przy czułości galwanometru $1,1 \cdot 10^{-6}$, natężenie prądu $i = 6,6 \cdot 10^{-6}$ amp. Opór naczynia elektrolitycznego wynosi 15000 ohm (elektrolitem jest 0,001 n KCl), przeto elektromotoryczna siła polaryzacji P_x w tym momencie wynosi:

$$i = 6,6 \cdot 10^{-6} = \frac{E - P_x}{15000}$$

Elektromotoryczna siła polaryzująca wynosiła 0,550 V, stąd $P_x = 0,450$ V. Ponieważ potencjał anody w roztworze (0,001 n $\text{Hg}(\text{CN})_2$, 0,001 n KCl) wynosił +0,040 V, potencjał kropli rtęci, stanowiącej katodę, w tym momencie wynosił -0,410 V w stosunku do norm. elektrody kalomelowej. Na krzywych polarograficznych, otrzymanych w tym samym roztworze, nieciągłość powstaje przy potencjale -0,468 V. Po skorygowaniu na spadek potencjału w roztworze wynosi on -0,418 V, co zgadza się dobrze z obliczeniem potencjału na krzywej przebiegu natężenia prądu w czasie na każdej kropli.

Przerywana polaryzacja była wykonywana przy stosowaniu urządzenia uwidocznionego schematycznie na rys. 2 i 3. Wynikiem przerywania prądu prawie zawsze było zwiększenie natężenia prądu przy tem samym napięciu, jak widzimy na polarogramie B rys. 11. Rys. A i B przedstawia elektrolizę tego samego roztworu; różnica polega jedynie na tem, że w A prąd wzrasta w sposób ciągły, w B był przerywany opisanym uprzednio przerywaczem tak, że prąd polaryzujący każdą kroplę był dwanaście razy przerywany. W opisanych dalej krzywych przebiegu prądu w czasie na każdej kropli, proces przerywanego ładowania był zbadany dokładnie.

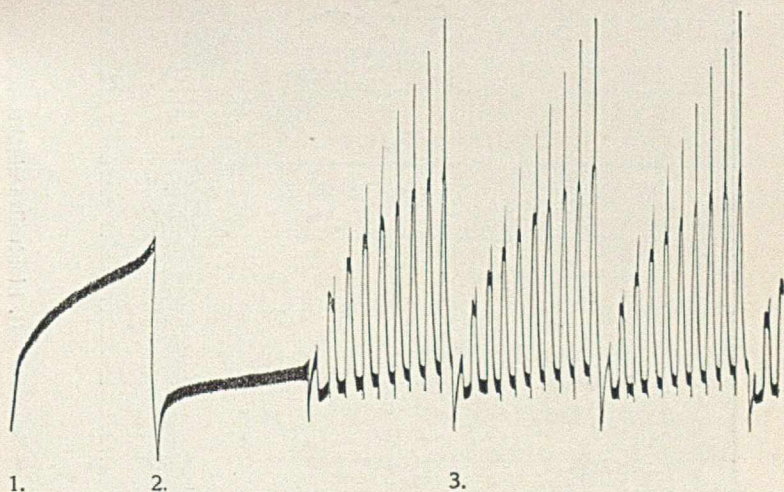
Przyczyna znacznego wzrostu natężenia prądu absorbcyjnego jest łatwa do wytłumaczenia zapomocą teorii adsorbcyjnych procesów, zachodzących w warstwie przykatodowej; doświadczenia z prądem przerywanym były komplikowane powstawaniem pierwszej nieciągłości, mającej



1. 2. 3. 4.

Rys. 6.

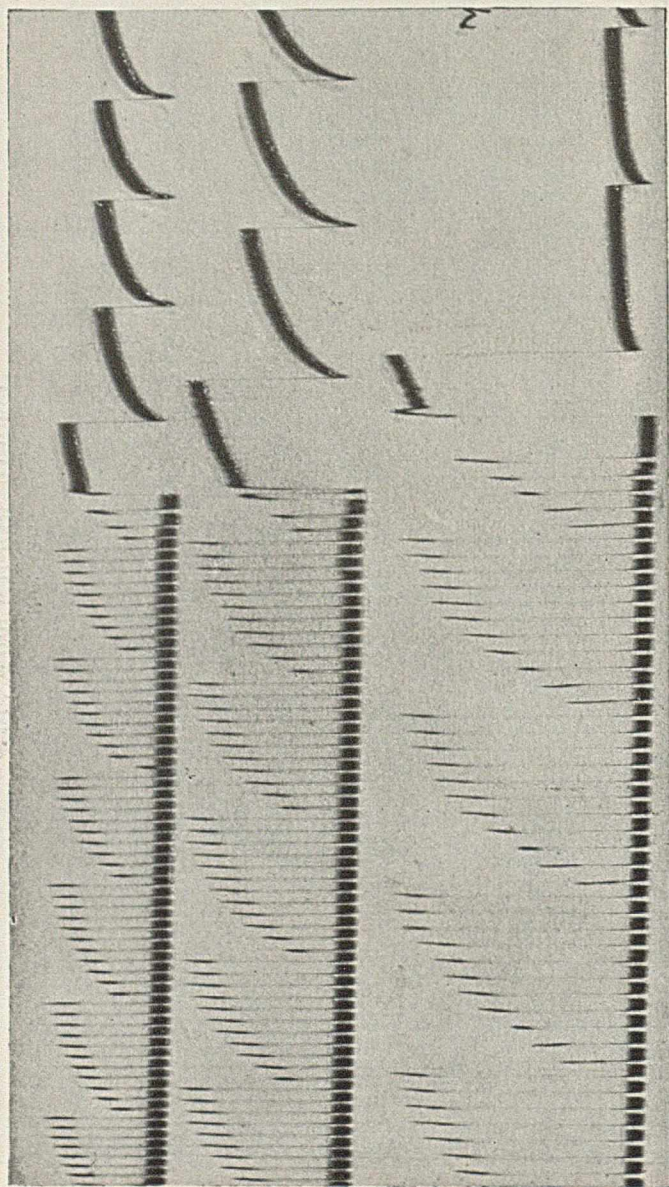
Roztwór: 0·01 n $\text{Hg}(\text{CN})_2$, 0·1 n KCl
 krzywa 1. czas kropli 1·72 sek, 2. 2·2 sek
 3. 2·75 sek, 4. 3·4 sek.



1. 2. 3.

Rys. 15.

E. M. S.



0.530 V.

0.600 V.

0.700 V.

Rys. 13.

Roztwór: 0.01 n $\text{Hg}(\text{CN})_2$, 0.1 KCl.

wielkie znaczenie na przebieg tych krzywych. Ze względu na te komplikacje następnemu opisowi wyników doświadczalnych będą towarzyszyły rozważania teoretyczne.

DYSKUSJA WYNIKÓW.

Już poprzednio wspomiano na stronie 396, że istnieje wyraźne podobieństwo w obydwu nieciągłościach, pojawiających się na krzywych polaryzacji roztworów, zawierających $\text{Hg}(\text{CN})_2$ (patrz rys. 5, 6, 11 i krzywe w pracy Varasowej l. c. str. 18). Pozwala to przypuszczać, że wyjaśnienie przyczyny powstawania obydwu nieciągłości jest to samo. We wstępie wyjaśniono, że spadek prądu z maksimum na prąd nasycenia jest spowodowany wyczerpaniem się ciała redukującego się z warstwy przykatodowej, gdzie jest ono — w naszym przypadku $\text{Hg}(\text{CN})_2$ — pozytywnie zaadsorbowane. Również takie wyczerpanie może nastąpić w razie, gdy ilość ciała zredukowanego jest większa, aniżeli ilość ciała adsorbowanego. W takich warunkach warstwa tego ciała jest szybko wyczerpywana i grubość jej — zawiera ona bowiem tylko obojętne elektrolity — oddziela drobiny $\text{Hg}(\text{CN})_2$ od warstwy międzyfazowej, w której działają siły adsorpcji. Przeto z chwilą, gdy pewna wartość E. M. S. polaryzującej została osiągnięta, do tej warstwy ciało redukujące dostaje się nie skutkiem adsorpcji, a jedynie skutkiem dyfuzji. Jest to wyjaśnienie nieciągłego spadku prądu adsorbacyjnego na prąd dyfuzyjny, podane przez J. Heyrovskiego. Wartość ta maleje, gdy czas trwania kropli wzrasta. Charakterystyczne cechy pierwszej nieciągłości są następujące: powstaje ona przy pewnym napięciu, którego wartość wzrasta z wzrostem czasu trwania jednej kropli (str. 398); jest ona bardzo czuła na obecność małych ilości zdolnych do adsorpcji jonów, przyczem jest przesuwana w kierunku większej E. M. S. i jest łatwa do usunięcia (p. rys. 7); z chwilą, gdy polaryzowana kropla rtęci osiąga krytyczny potencjał, prąd nagle wzrasta dalej (Rys. 10 A).

Powyższe fakty wskazują, że proces, zachodzący przy pierwszej nieciągłości, jest odwrotny do zachodzącego podczas drugiej, t. j. jeżeli wzrasta siła elektromotoryczna polaryzacji, cyjanek rtęciowy pod wpływem pewnego katodowego potencjału nagle zaczyna być adsorbowany i dlatego prąd wzrasta w sposób nieciągły. Nazwijmy tę adsorbcję według Shikaty¹⁾ — on pierwszy bowiem rozważał podobny wpływ potencjału katody — „elektro-adsorbcją“. Przyczyna jej jest prawdopodobnie ta, że przy osiągnięciu potencjału krytycznego przez katodę, drobiny cyjanku rtęciowego są wciągane do warstwy przykatodowej. Z badań nad elektrokapilarnymi własnościami rtęci i nad potencjałem „elektrokinetycznym“ ζ,

¹⁾ M. Shikata. Trans. Faraday Soc. 21, 53 (1925).

(który, jak przypuszczamy składa się z potencjałów przejściowych warstw podwójnych między katodą a roztworem) wiadomo, że ζ zmniejsza się, gdy zbliżamy się z wartością E. M. S. do elektrokapilarnego zera (przy potencjale — 0,56 V od zera elektrody kalomelowej), znika zupełnie, gdy osiąga — 0,56 V, a przy bardziej ujemnym potencjale katody otrzymuje znak przeciwny. (Należy podkreślić, że opieramy się tutaj na przypuszczeniu Prof. Heyrovského, że elektrokapilarne własności rtęci są całkowicie zależne od potencjału ζ). Jeżeli więc pole w warstwie przykatodowej się zmniejsza, gdy siła elektromotoryczna zdąży do 0,56 V, przyciąganie drobin $\text{Hg}(\text{CN})_2$ nie jest możliwe, a raczej przeciwnie, należałoby się spodziewać desorbcji ciała aktywnego. Przypuszczamy więc, że jony obojętnych elektrolitów są zadsorbowane w warstwie międzyfazowej przy pewnych wartościach ζ , przeszkadzają drobinom $\text{Hg}(\text{CN})_2$ w dostawaniu się do tej warstwy, a więc przeszkadzają adsorbcji $\text{Hg}(\text{CN})_2$. Może ona nastąpić jedynie, gdy elektroadsorbcja jonów elektrolitu jest osłabiona, jak to ma miejsce przy małych wartościach ζ , t. j. w okolicy „elektrokapilarnego zera”.

W myśl powyższych rozważań pierwsza nieciągłość mogłaby następować jedynie w okolicy elektrokapilarnego zera — 0,56 V; ten fakt rzeczywiście nie był stwierdzony u innych maksymów, powstałych daleko od potencjału absolutnego zera.

Dalej jest również widoczne, że jedynie desorbcja anjonów może spowodować nagły wzrost krzywej polaryzacji, ponieważ przy wroście E. M. S. polaryzującej maleje wartość ζ . Badanie zjawisk elektrokapilarnych dostarczyło dostateczną ilość dowodów, że anjony adsorbują się w warstwie międzyfazowej przy potencjałach bardziej dodatnich, aniżeli 0,56 V. W ten sposób zaadsorbowane jony Cl^- przeszkadzają adsorbowaniu się ciała redukującego się tak długo, jak długo adsorbcja jonów nie jest zmniejszona dzięki zbliżaniu się do absolutnego zera. Wszystkie inne „nieaktywne” anjony (SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$) działają tak samo. Jeżeli jednakże w roztworze jest obecny „aktywny” t. j. bardzo adsorbujący się anjon np. J^- , adsorbcja jest do tego stopnia silna, że nawet przy potencjale elektrokapilarnego zera anjon się nie desorbuje i nie jest wyciśniany przez drobin $\text{Hg}(\text{CN})_2$, skutkiem czego nieciągły skok nie powstaje, ponieważ prąd adsorbcyjny wogóle nie jest możliwy.

Możemy tutaj wyjaśnić ponowne powstawanie adsorbcyjnego maksimum po dodaniu większej ilości jodku potasowego (p. str. 397): jak już poprzednio stwierdził Dillinger (l. c.) w obecności nadmiaru jonów J^- powstaje silnie adsorbtywny i redukujący się jon $[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{J}_2]^-$ i powoduje powstanie bardzo silnego maksimum.

Mechanizm adsorbcyjny pierwszej nieciągłości jest więc odwrotnością mechanizmu drugiej: w ostatniej „prąd adsorbcyjny” przechodzi nagle

w „prąd dyfuzyjny“, to znaczy warstwa przykatodowa jest pozbawiona $\text{Hg}(\text{CN})_2$, ponieważ elektrolit pozostaje tam; w pierwszej nieciągłości natomiast elektrolit desorbuje się i prąd dyfuzyjny przechodzi w prąd adsorbcyjny. Linjowy wzrost tego prądu adsorbcyjnego świadczy (p. rys. 4 i 11), że niema w tym przedziale elektromotorycznej siły spolaryzowanej, z wyjątkiem napięcia dodatkowego, które towarzyszy wydzielaniu rtęci z rozтворów cyjanku rtęciowego (W. Kemula l. c.).

Na krzywej przebiegu prądu na pojedynczej kropli rtęci (rys. 10A) widzimy przebieg analogiczny do przebiegu całkowitej krzywej polaryzacji: z chwilą, gdy kropla polaryzowana osiąga potencjał krytyczny s , przy którym anjony nie mogą się nadal opierać wnikaniu drobin $\text{Hg}(\text{CN})_2$ i są desorbowane, natężenie prądu nagle wzrasta.

Musimy się jednakże zastrzec, że potencjał krytyczny przy którym następuje samorzutna adsorbcja $\text{Hg}(\text{CN})_2$ nie jest wielkością stałą. Procesy, wchodzące tutaj w grę, są natury czysto kinetycznej i zależą od szybkości adsorbcji jonów elektrolitu i drobin $\text{Hg}(\text{CN})_2$ na świeżo powstającej powierzchni rtęci. Decydującymi czynnikami tutaj są: stężenie składników roztworu, szybkość osiągania potencjału katody, szybkość dyfuzji i adsorbcji jonów i szybkość wzrostu powierzchni rtęci.

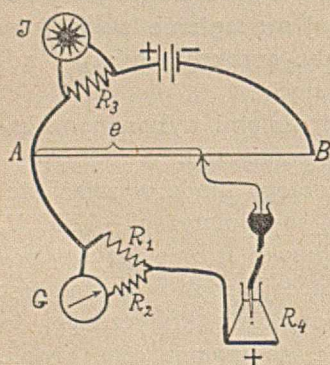
Powyższe twierdzenia są poparte doświadczeniami, wykonanymi za pomocą prądu przerywanego, stosowanego do polaryzacji.

Górna linja rys. 12 przedstawia obraz przebiegu prądu w zależności od czasu—przy stosowaniu elektromotorycznej siły polaryzacji—0,530 V, t. j. gdy nieciągłość zaczyna się pojawiać. Po prawej stronie krzywej polaryzacja jest ciągła. Podczas tworzenia się, każdej kropli widoczne jest powstawanie nieciągłego skoku w pobliżu potencjału krytycznego, do osiągnięcia którego potrzebna jest $\frac{1}{12}$ część czasu trwania całej kropli. Po lewej stronie prąd polaryzacji przerywano 14 razy w ciągu trwania jednej kropli, tak że katoda nie miała dostatecznej ilości czasu do osiągnięcia potencjału krytycznego, przy którym następuje wzrost prądu dzięki adsorbcji $\text{Hg}(\text{CN})_2$. W następstwie tego przerywana polaryzacja wykazuje mniejsze natężenie prądu, aniżeli ciągła.

Druga linja rys. 12 wyraża przebieg prądu polaryzacji przerywanej i ciągłej przy napięciu 0,600 V, kiedy maksimum adsorbcyjne już jest dobrze rozwinięte. Polaryzacja prądem przerywanym wykazuje większe natężenie prądu, aniżeli prądem ciągłym. Tłumaczenie tego jest następujące: w ciągu przepływu prądu najbliższe otoczenie warstwy przykatodowej jest wyczerpywane z ciała redukującego się, tworzy się warstewka izolująca, która przeszkadza działaniu sił adsorbcji wgłąb roztworu. Szybkość adsorbcji w ten sposób maleje. W tym stanie krótka przerwa prądu polaryzującego pozwala dyfuzji na uzupełnienie powstałego ubytku ciała redukującego się, a tem samem niszczy warstewkę izolującą i w ten sposób

zwiększa szybkość adsorpcji. Skutkiem przerywania prądu zwiększa się ilość ciała adsorbowanego w porównaniu do ilości możliwej do zaadsorbowania przy polaryzacji ciągłej. Krytyczny potencjał jest tutaj osiągany przy każdej przerwie, a specjalnie, jeżeli trwa ona bardzo krótko, ponieważ spadek potencjału katody jest wtedy mało możliwy.

Trzecia linia na rys. 12 przedstawia analogiczny przebieg polaryzacji przy potencjale 0,700 V, przy którym w polaryzacji ciągłej już następuje prąd nasycenia. Polaryzacja prądem przerywanym wykazuje tutaj po każdej przerwie wzrost prądu, który natychmiast opada do wysokości praktycznie odpowiadającej wartości natężenia prądu przy polaryzacji ciągłej, a więc prądowi dyfuzyjnemu. W ciągu przerwy pewna ilość ciała redukującego się dyfunduje do warstwy przykatodowej i powoduje krótko po włączeniu większe natężenie prądu, lecz wyczerpanie się warstewki następuje wkrótce potem, co pociąga za sobą spadek prądu do wartości prądu dyfuzyjnego, nawet przy elektrolizie prądem przerywanym.



Rys. 14.

Na rys. 13 widzimy te same warunki polaryzacji, co poprzednio na rys. 12, z wyjątkiem tego, że stosunek czasu włączenia prądu polaryzującego do czasu wyłączenia (przy tej samej sumie czasów co poprzednio) był znacznie mniejszy. W następstwie tego dostateczna ilość ciała redukującego dyfunduje się i adsorbuje w warstwie przykatodowej, aby mógł powstać wielki prąd, który nawet przy napięciu polaryzującym 0,700 V jeszcze nie powoduje wyczerpania się warstewki skutkiem polaryzacji stężeniowej.

W powyższych badaniach przy stosowaniu prądu przerywanego, elektrody podczas przerwy były zupełnie rozłączone. Ciekawe było wykonanie doświadczenia z przełączeniem elektromotorycznej siły polaryzacji z wyższej na niższą i odwrotnie bez wyłączenia elektrod. Uskuteczono to za pomocą urządzenia, podanego schematycznie na rys. 14, z zastosowaniem tego samego przerywacza. Przełączano z 0,700 V na 0,560 V. Krzywe tak otrzymane podano na rys. 15.

Krzywa 1 odpowiada przebiegowi prądu na jednej kropki przy napięciu polaryzującym 0,560 V (= e), gdy opór R_3 (4 ohmy) był włączony (przerywacz niewłączony). Prąd tedy odpowiadał prądowi adsorpcji X. Krzywą 2 otrzymano przy napięciu 0,700 V t. j. gdy przerywacz był krótko spięty, powstawał tedy prąd nasycenia. Następnie przerywacz puszczone w ruch, zachowując nadal opór R_3 w obwodzie. Elektromotoryczna siła polaryzująca zmieniała się tedy w podanych wyżej granicach, ponieważ

opór drutu potencjometrycznego wynosił 16 ohmów i zewnętrzny opór R_3 — 4 ohmy. Krzywa 3 odpowiada temu przypadkowi. Zmiany prądu odbywały się następująco: przy włączaniu napięcia 0,560 V krzywa wzrasta, ponieważ powstaje prąd adsorbcyjny, a następnie zlekka spada, dzięki wyczerpaniu warstewki, powodującemu zmianę adsorbcji. Następnie przy włączaniu napięcia 0,700 V następuje gwałtowny wzrost prądu, za którym idzie silne wyczerpanie i zanik adsorbcji, a więc spadek prądu na prąd dyfuzyjny. Następne włączenie napięcia 0,560 V powoduje początkowo spadek prądu dyfuzyjnego i ponowny wzrost, powstały dzięki nagromadzeniu się ciała redukującego się, a więc i wznowieniu działania sił adsorbcji.

Krzywe przebiegu prądu w czasie na każdej kropli uzupełniają analizę krzywych polaryzacji, ilustrując i potwierdzając doniosłą rolę tworzenia się i znikania warstewki zaadsorbowanej ciała redukującego się, jak to pierwszy zaproponował J. Heyrovsky w celu wyjaśnienia nagłego przejścia prądu adsorbcyjnego w dyfuzyjny.

Streszczenie.

Zbadano dwa rodzaje nieciągłości na krzywych polaryzacji, powstających podczas elektrolizy roztworów cyjanku rtęciowego na kropłowej katodzie rtęciowej.

Do rejestrowania przebiegu prądu podczas tworzenia się poszczególnych kropli polaryzowanej rtęci użyto galwanometru strunowo-torsyjnego o okresie wahnienia 0,01 sek.

Na podstawie otrzymanych wyników przypuszczamy, że pierwsza nieciągłość następuje dzięki adsorbcji cyjanku rtęciowego, co następuje z chwilą osiągnięcia przez katodę potencjału, przy którym adsorbcja obojętnych jonów w warstwie przykatodowej maleje, dzięki zbliżaniu się do absolutnego zera elektrokapilarnej krzywej.

Dруга nieciągłość t. j. spadek prądu z maksimum na prąd dyfuzyjny, zgodnie z teorią J. Heyrovskiego, jest spowodowaną wyczerpaniem ciała redukującego się.

Wyjaśnienie to potwierdzono eksperymentalnie, stosując elektrolizę zapomocą prądu przerywanego.

Poczuwam się do obowiązku aby podziękować Zarządowi Funduszu Kultury Narodowej za pomoc finansową, która mi umożliwiła wykonanie tej pracy.

Również serdecznie dziękuję Panu Prof. Dr. J. Heyrovskiemu za zachętę do wykonania tej pracy oraz liczne rady i wskazówki, których mi chętnie udzielał podczas jej wykonywania.

S u m m a r y.

The two kinds of discontinuities were studied occurring on polarographic current-voltage curves due to electrolysis of mercuric cyanide solutions with the dropping mercury kathode arrangement.

A short-period (0.01 sec.) torsion-string galvanometer has been used to register the current-time curves during the formation of each single mercury drop, illustrating the cathodic charging process.

It has been deduced that the first discontinuity is due to the adsorption of mercuric cyanide taking place at a cathodic potential, at which the rate of adsorption of indifferent anions to the interface is slackened owing to the small value of the adsorption potential near the electrocapillary zero.

The second discontinuity, i. e. the fall of the maximum, has been found to be due — in agreement with the theory of Heyrovský — to exhaustion of reducible matter and the consequent change of the adsorption current into the diffusion one.

This explanation is further supported by experiments in which intermittent electrolysis was applied.

The Physico-Chemical Institute
Charles' University Prague.

K. DZIEWOŃSKI i J. SCHNAYDER.

Syntezy ketonów: metylo-2-fluoryloketonu (2-acetofluorenu) i dwumetylo-2-7-fluorylo-dwuketonu (2-7-dwuacetofluorenu).

Synthèses de cétones: de la méthyl-2-fluorylcétone (2-acétofluorène) et de la diméthyl-2,7-fluoryl-dicétone (2,7-diacétofluorène).

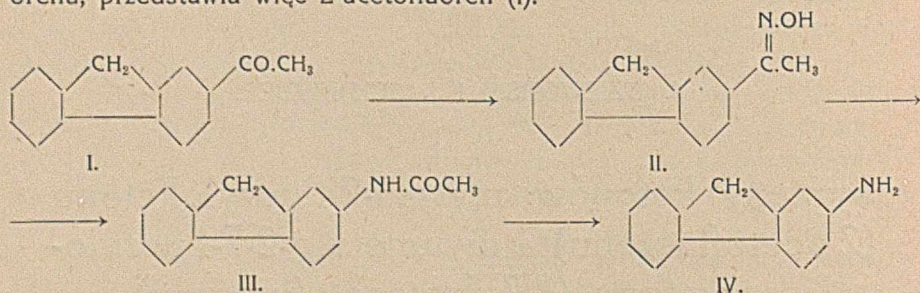
(Otrzymano 31.III.31).

W dalszym ciągu naszych studjów w grupie fluorenu ¹⁾ podjęliśmy doświadczenia nad działaniem chlorku acetylu na fluoren. Jako produkty tej reakcji, zachodzącej w obecności chlorku glinu i przy zastosowaniu dwusiarczku węgla jako rozpuszczalnika, otrzymaliśmy dwa połączenia o charakterze ketonów: jednoacetofluoren (bezbarwne blaszki o p. t. 132 — 133°, wydajność około 8% w stosunku do fluorenu wziętego do reakcji), oraz dwuacetofluoren (długie, blado-żółte igły o p. t. 182 — 184°, wydajność około 10%). Budowę drobinową obu połączeń udało się nam określić, poddając ich oksymy przegrupowaniu zapomocą metody Beckmanna, t. j. przemianom w połączenia pochodne acetylowe aminofluorenów, a następnie przez zmydlenie grup acetylowych, w wolne aminy o znanej budowie.

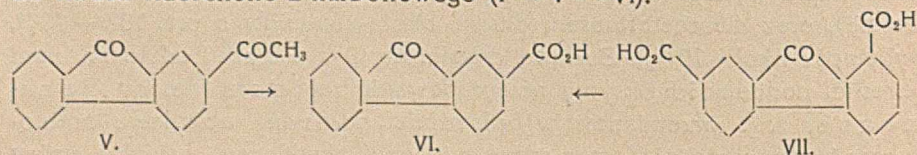
Acetofluoren (I, p. t. 132 — 133°) tworzy mianowicie z hydroksyloaminą oksym (II, blaszki o p. t. 196 — 197°), który ogrzewany z chlorowodorem w obecności bezwodnika kwasu octowego przemienia się w acetaminofluoren (III, igły o p. t. 192 — 193°). Ta ostatnia substancja, zmydlana rozcieńczonym kwasem solnym, odszczepia kwas octowy, przetwarzając się w 2-aminofluoren (IV, bezbarwne igły o p. t. 127 — 129°). Zważywszy, że budowę drobinową tego aminu określono już poprzednio

¹⁾ K. Dzięwoński i M. Panek. Bull. Int. del'Acad. Pol. 1928, 745. K. Dzięwoński i A. Oblutowicz. 1930, 399.

na podstawie syntezy z kwasu *p*-aminodwufenowego ¹⁾ oraz z 2-nitrofluorenu ²⁾, należy przyjąć, że grupa acetylowa zajmuje w układzie wspomnianego wyżej acetofluorenu to samo położenie, co zastępująca ją przy przemianie Beckmannowskiej grupa aminowa, to znaczy położenie 2 układu drobinowego fluorenu. Keton, otrzymany przy reakcji acetylowania fluorenu, przedstawia więc 2-acetofluoren (I).



Poddając 2-acetofluoren utlenianiu zapomocą dwuchromianu sodowego w roztworze octu lodowego, otrzymaliśmy dwa produkty reakcji: rozpuszczalny i nierozpuszczalny w alkaliach. Co do pierwszego z nich, to związek ten, krystalizujący w żółtych igłach o p. subl. 340°, okazał się przy bliższem badaniu identyczny z kwasem fluorenono-2-karbonowym, otrzymanym poprzednio przez Bambergera i Hookera przez rozbudowę kwasu fluorenono-1-7-dwukarbonowego (VII → VI). Co do drugiego produktu, tworzącego się w przeważającej ilości przy utlenieniu 2-acetofluorenu, to stwierdziliśmy, że substancja ta o p. t. 162 — 163° (żółte blaszki) przedstawia nieznaną dotąd dwuketon 2-acetofluorenu. Jest to niewątpliwie pośredni wytwór reakcji utlenienia 2-acetofluorenu do kwasu fluorenono-2-karbonowego (I → V → VI).



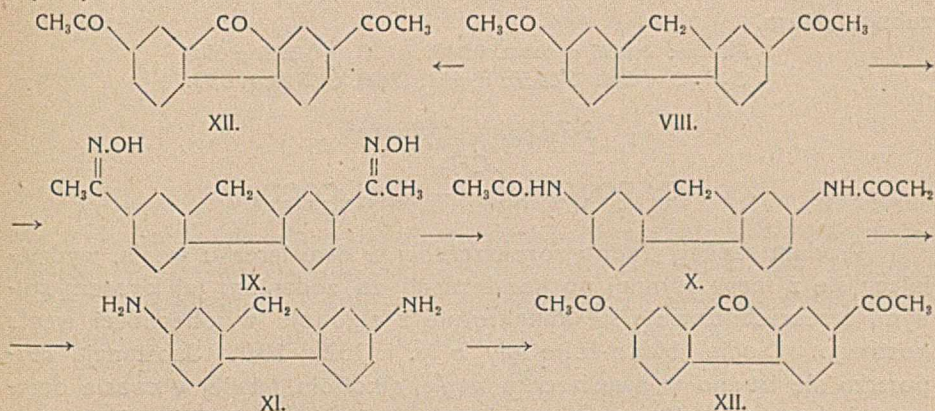
Drugi produkt działania chlorku acetylu na fluoren, dwuacetofluoren (VIII, p. t. 182—184°) tworzy dwuoksym (IX, rombowa blaszka o p. t. 258°), który poddany w podobny sposób, jak wspomniany wyżej keton, przebudowie Beckmannowskiej, przemienia się najpierw w 2-7-dwuacetylową pochodną dwuaminofluorenu (X, bezbarwne blaszki o p. t. 274°), następnie zaś przez jej zmydlenie w 2-7-dwuaminofluoren (XI, białe igły o p. t. 162 — 163°). Budowę tego ostatniego związku wyświetlono poprzednio na podstawie jego syntezy z 2-amino-7-nitrofluorenu ³⁾. Otrzy-

¹⁾ J. Strassburger. Ber. 16, 2247 (1883).

²⁾ J. Strassburger. Ber. 17, 108 (1883).

³⁾ Diels, Schiell i Tollson. Ber. 35, 3289. (1902).

manie go obecnie z dwuacetylowej pochodnej fluorenu pozwala nam stwierdzić, że dwuketon badany zawiera grupy acetylowe w położeniu 2 i 7 rdzenia fluorenu i że należy określić go pod względem strukturalnym jako 2-7-dwuacetylfluoren.



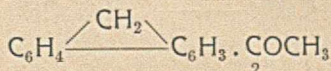
2-7-dwuacetylfluoren utlenia się również jak 2-acetylfluoren pod wpływem dwuchromianu sodowego w roztwynie octu lodowego na gorąco. Jako produkt reakcji otrzymaliśmy pochodną o charakterze trójketonu: 2-7-dwuacetylfluorenon (XII, żółte igły o p. t. 252—253°).

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.

Otrzymanie ketonów, aceto-pochodnych fluorenu.

Roztwór 100 g fluorenu i 60 g chlorku acetylu w 500 cm³ dwusiarczku węgla zadaje się w zwykłej temperaturze, zwolna (w ciągu około godziny) 100 g suchego i dobrze sproszkowanego chlorku glinu. Następnie pozostawia się mieszaninę około 15 godzin w spokoju i ogrzewa wkońcu na łaźni wodnej do wrzenia rozpuszczalnika. Mieszaninę zadaje się po oziębieniu wodą, zakwasza kwasem solnym i sączy się wydzielony osad dwuacetylfluorenu na pompie ssącej. Acetylfluoren, podobnie jak niezmieniony fluoren, pozostają rozpuszczone w warstwie dwusiarczku węgla, którą oddziela się od warstwy wodnej zapomocą lejka rozdzielczego. Z roztworu otrzymanego oddestylowuje się najpierw rozpuszczalnik, następnie odpędza fluoren z parą wodną, pozostałość zaś poddaje się destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem.

2-Acetylfluoren

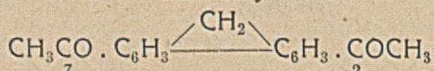


Destylat, przechodzący w granicach temp. 323—328° i pod ciśnieniem 20 mm, krzepnie po oziębieniu na masę krystaliczną, którą prze-

krystalizowuje się kilkakrotnie z alkoholu. Otrzymany w ten sposób acetofluoren tworzy bezbarwne blaszki o p. t. 132 — 133°, dość trudno rozpuszczalne w alkoholu, łatwiej w kwasie octowym i benzenie, rozpuszcza się w stężonym kwasie siarkowym na zimno z zielonawo-żółtym zabarwieniem.

Analiza: 0,1096 g subst. 0,3466 g CO₂ i 0,0615 g H₂O
C₁₃H₁₂O. Obl. C 86,50; H 5,81. Znal. C 86,25; H 5,93.

2-7-Dwuacetofluoren

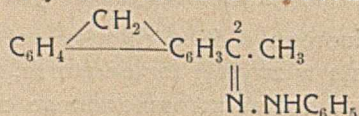


Produkt reakcji trudno rozpuszczalny w dwusiarczku węgla, wydzielający się z masy płynnej po kondensacji za zadaniem jej kwasem solnym, przekształca się kilkakrotnie z alkoholu w obecności węgla kostnego. Długie, blado-żółte igły o p. t. 182 — 184°. Substancja rozpuszcza się trudno w dwusiarczku węgla, alkoholu, łatwiej w kwasie octowym i benzenie. Roztwory w zimnym, stężonym kwasie siarkowym odznaczają się ciemno pomarańczowym zabarwieniem i silną, jaskrawo czerwono-fioletową fluorescencją.

Analiza: 0,1262 g subst. 0,3784 g CO₂ i 0,0640 g H₂O
C₁₇H₁₄O₂. Obl. C 81,56; H 5,64. Znal. C 81,77; H 5,62

Pochodne 2-acetofluorenu

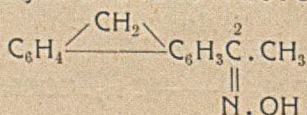
Fenylhydraton 2-acetofluorenu



Roztwór nasycony na gorąco 1 g acetofluorenu w kwasie octowym lod. zadaje się 1 g fenylhydrAZYNY. Mieszaninę ogrzewa się przez pewien czas do wrzenia. Utworzony fenylhydraton wydziela się po oziębieniu w postaci żółtego osadu, który sący się na pompie, przemywa kwasem octowym na sączku i przekształca się z wrzącego kwasu octowego lod. Żółte igły o p. t. 216 — 218°.

Analiza: 0,1053 g subst. 9,0 cm³ N (19°, 737 mm)
C₂₁H₁₈N₂. Obl. N 9,39. Znal. 9,68.

Oksym 2-acetofluorenu

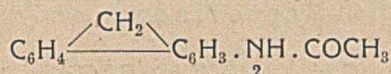


Roztwór 1 g acetofluorenu w alkoholu zadaje się 0,6 g chlorowodoru hydroksylaminy i 0,7 g węglanu sodowego, rozpuszczonego w ma-

lej ilości wody. Mieszaninę ogrzewa się około 2 godzin na łaźni wodnej. Utworzony oksym krystalizuje w postaci cienkich, prostokątnych tabliczek o p. t. 196 — 197°.

Analiza: 0,1474 g subst. 8,5 cm³ N (26°, 742 mm)
C₁₅H₁₃ON. Obl. N 6,27. Znal. N 6,42.

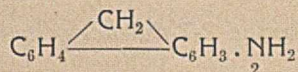
2-acetaminofluoren



Roztwór 2 g oksymu 2-acetofluorenu w 15 cm³ kwasu octowego lod. i 6 cm³ bezwodnika kwasu octowego nasycą się chlorowodorem. Następnie ogrzewa się mieszaninę w rurze zamkniętej w ciągu 4 godzin w 100°. Wydzielony po oziębieniu produkt reakcji przekrystalizowuje się z toluenu. Igły o perłowym połysku o p. t. 192 — 193°.

Analiza: 0,0376 g subst. 2,2 cm³ N (21°, 735 mm)
C₁₅H₁₃ON. Obl. N 6,27. Znal. N 6,57.

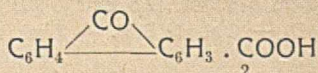
2-Aminofluoren



1 g acetaminofluorenu ogrzewa się 8 godzin w 100 cm³ 6%-ego kwasu solnego do wrzenia pynu. Po oziębieniu roztworu wydziela się krystaliczny chlorowoderek aminofluorenu. Substancję tę rozpuszcza się w cieplej wodzie, a roztwór jej zadaje się nadmiarem węgla sodowego. Wydzieloną zasadę przekrystalizowuje się z rozcieńczonego alkoholu. Jasno szare wzgl. bezbarwne igły o p. t. 127 — 129°.

Analiza: 0,0982 g subst. 6,8 cm³ N (20°, 748 mm)
C₁₃H₁₁N. Obl. N 7,73. Znal. N 7,94.

Kwas fluorenono-2-karbonowy

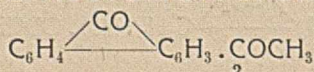


Roztwór 5 g 2-acetofluorenu w 30 cm³ kwasu octowego lod. ogrzana na łaźni wodnej, zadaje się 15 g sproszkowanego, bezwodnego dwuchromianu sodowego, poczem ogrzewa się 2 — 3 godzin na łaźni piaskowej do wrzenia. Po oziębieniu mieszaniny reagującej wydziela się masa krystaliczna, składająca się z dwóch produktów, rozpuszczalnego i nierozpuszczalnego w alkaliach. Masę tę po odsączeniu przemywa się na sączku wodą i ekstrahuje się 5%-wym roztworem węgla sodowego. Z otrzymanego roztworu strąca się ponownie produkt utlenienia kwasem solnym i przekrystalizowuje z wrzącego kwasu octowego lod. Żółte igły,

sublimujące w temp. około 340°. Związek otrzymany w ten sposób, okazał się identyczny z kwasem fluorenono-2-karbonowym, połączeniem znanem w literaturze¹⁾, określonym pod względem struktury na podstawie syntezy z kwasu 1-7-fluorenonodwukarbonowego.

Analiza: 0.0928 g subst., 0.2560 g CO₂ i 0.0315 g H₂O.
C₁₄H₈O₃. — Obl. C 74.97, H 3.59. — Znal. 75.21, H 3.77.

2-Acetofluorenon

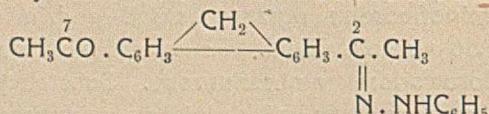


Substancję nierozpuszczalną w alkaliach, tworzącą pozostałość po opisanej wyżej ekstrakcji surowego produktu utlenienia 2-acetofluorenu węglanem sodowym, przekształca się kilkakrotnie z alkoholu. Żółte blaszki o p. t. 162—163°; rozpuszczalny w benzenie, kwasie octowym lod., trudniej w alkoholu. Substancja ta rozpuszcza się w zimnym stężonym kwasie siarkowym z ciemno-zielonym zabarwieniem.

Analiza: 0.1191 g subst., 0.3547 g CO₂, 0.0489 g H₂O.
C₁₅H₁₀O₂. — Obl. C 81.08, H 4.50. — Znal. C 81.10, H 4.53.

Pochodne 2-7-dwuacetofluorenu

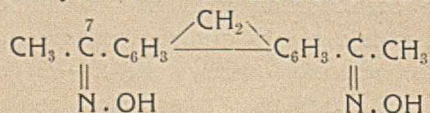
Fenylhydrazon 2-7-dwuacetofluorenu



Do nasyconego na ciepło roztworu 1 g dwuacetofluorenu w kwasie octowym lodowym dodaje się 1.5 g fenylhydrazyny i ogrzewa mieszaninę do wrzenia. Wydzielony produkt reakcji sączy się, przemywa na sączku kwasem octowym i przekształca się z ksylenu. Żółte igły o p. t. 233—235°.

Analiza: 0.1736 g subst. 13.5 cm³ N (25°, 746 mm)
C₂₃H₂₀N₂O. — Obl. N 8.24. — Znal. N 8.77.

Dwuoksym 2-7-dwuacetofluorenu



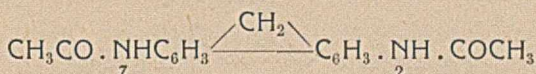
Roztwór nasycony na ciepło 1 g dwuacetofluorenu w alkoholu daje się 0.8 g chlorowodorku hydroksylaminy i 0.8 g węglanu sodowego,

¹⁾ Bamberger i Hooker, Ann. d. Chemie 229. 158 (1885), Fortners Mon. f. Chemie 25. 451. (1904).

rozpuszczonych w małej ilości wody. Mieszanę ogrzewa się około pół godziny na łaźni wodnej. Wydziela się krystaliczny dwuoksym, który po przekryształizowaniu z wrzącego alkoholu przedstawia się jako rombowe tabliczki o p. t. 258°.

Analiza: 0.1429 g subst., 13.1 cm³ N (20°, 740)
 C₁₇H₁₆O₂N₂. — Obl. N 10.00. — Znal. N 10.41

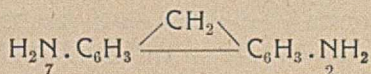
2-7-Dwuacetylo-dwuaminofluoren



Przez roztwór 2 g dwuoksydu 2-7-dwuacetofluorenu w 15 cm³ kwasu octowego lod. i 6 cm³ bezwodnika kwasu octowego przepuszcza się w ciągu około 15 godzin strumień gazowego chlorowodoru. Wydzielony produkt przegrupowania przekryształizuje się z rozcieńczonego alkoholu. Bezbarwne blaszki o p. t. 274°.

Analiza: 0.1096 g subst. 9.7 cm³ N (20°, 729 mm)
 C₁₇H₁₆O₂N₂. — Obl. N 10.00. — Znal. 9.89.

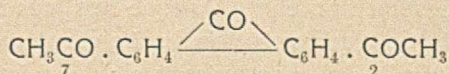
2-7-Dwuaminofluoren



Mieszaninę 1 g dwuacetylo-dwuaminofluorenu i 100 cm³ 15%-ego kwasu solnego ogrzewa się 15 godzin do wrzenia. Wydzielony po oziębieniu chlorowodorek dwuaminofluorenu sączy się, rozpuszcza w wodzie i zadaje węglanem sodowym. Wydzieloną zasadę przekryształizowuje się z rozcieńczonego alkoholu. Białe, nieco na powietrzu ciemniejące igły o p. t. 162 — 163°. Substancja odznacza się trudną rozpuszczalnością w zimnej wodzie, łatwą natomiast w ciepłej.

Analiza: 0.1209 g subst., 15 cm³ N (22°, 750 mm)
 C₁₃H₁₃N₂. Oblicz. N 14.28. Znal. N 14.17.

2-7-Dwuacetofluorenon

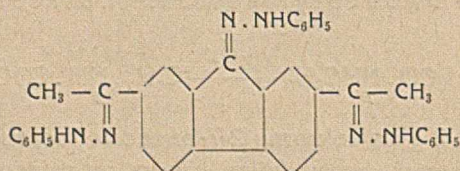


Roztwór 3 g 2-7-dwuacetofluorenonu w 50 cm³ kwasu octowego lod., ogrzany na łaźni wodnej, zadaje się 9 g sproszkowanego, bezwodnego dwuchromianu sodowego, poczem ogrzewa się 1½ godziny na łaźni piaskowej do wrzenia. Po oziębieniu mieszaniny reagującej wydziela się krystaliczny produkt utlenienia, który po odsączeniu przemywa się na sączku ciepłą wodą i następnie przekryształizowuje z wrzącego kwasu octowego

lod. Jasno-żółte igły o p. t. 252—253°. Jest to substancja trudno rozpuszczalna w alkoholu, kwasie octowym, łatwiej w benzenie. W zimnym, stężonym kwasie siarkowym rozpuszcza się z pomarańczowym zabarwieniem.

Analiza: 0.0871 g subst., 0.2464 g CO₂ i 0.0368 g H₂O
C₁₇H₁₂O₃. Obl. C 77.27, H 4.54. Znal. C 77.03, H 4.59.

Trójfenylohydrazon 2-7-dwuacetofluorenonu



Nasycony na ciepło roztwór 1 g 2-7-dwuacetofluorenonu w kwasie octowym lod. zadaje się 1,8 g fenylhydrAZYNY i ogrzewa na łaźni piaskowej pod chłodnicą do wrzenia. Po pewnym czasie wydziela się krystaliczny osad utworzonego hydrazonu. Mieszaninę ogrzewa się następnie jeszcze w ciągu $\frac{1}{2}$ godziny, poczem, po oziębieniu, sączy się, przemywa dokładnie kwasem octowym i suszy w próżni. Żółte igły o p. t. 262° (z rozkł.).

Analiza: 0.0829 g subst. 11.4 cm³ N (21°, 739 mm)
C₃₅H₃₀N₆. Oblicz. N 15.73. Znal. N 15.53.

Kraków, Zakład Chemji Organicznej
Uniwersytetu Jagiellońskiego.

R é s u m é.

En étudiant l'action du chlorure d'acétyle sur le fluorène en présence du chlorure d'aluminium les auteurs ont obtenu comme produits de la réaction: un dérivé monoacétylé (feuilles blanches, F. 132—133°) et un dérivé diacétylé de l'hydrocarbure (aiguilles jaunâtres, F. 182—184°). La constitution de ces deux composés a pu être déterminée en transformant, d'après la méthode de Beckmann, leurs oximes en amines connues, dérivées du fluorène. Puisque les susdites cétones donnent par cette voie de transformation le 2-aminofluorène et le 2-7-diaminofluorène, il en résulte qu'elles présentent: l'une le 2-acétofluorène et l'autre le 2-7-diacétofluorène.

Les auteurs décrivent en outre dans ce travail les produits d'oxydation du 2-acétofluorène (F. 162 — 163°) et l'acide fluorène-2-7-dicarbonique (F. 340°). Quant au 2-7-diacétofluorène, cette dicétone, oxydée, donne la tricétone: le diacétofluorène (F. 252 — 253°).

K. DZIEWOŃSKI i J. MOSZEW.

O syntezach i przemianach dwóch ketonów,
pochodnych propionylowych acenaftenu: etylo- α -acenaftyloketonu (α -propionilo-acenaftenu)
i dwuetylo- α - α -acenaftylodwuketonu (α - α -dwo-
propioniloacenaftenu).

Sur les synthèses et les transformations de deux cétones, dérivés propionyliques de l'acénaphthène: l'éthyl- α -acénaphthylcétone (α -propionyl-acénaphthène) et la diéthyl- α - α -acénaphthyl-dicétone (α - α -dipropionyl-acénaphthène).

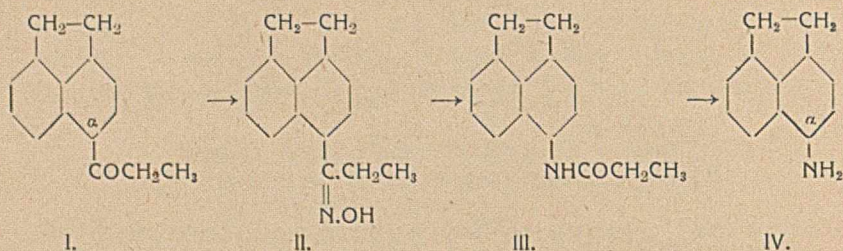
(Otrzymano 14.IV.31).

Działaniem chlorku propionylu na acenaften w roztworze dwusiarczku węgla, w obecności chlorku glinowego, tworzy się jako główny produkt reakcji substancja, krystalizująca w bezbarwnych słupkach o przekroju rombowym o p. t. 69,5 — 70°, o składzie odpowiadającym wzorowi propioniloacenaftenu (I). Budowę drobinową tego nieznanego dotąd ketonu udało nam się określić na podstawie przemiany jego oksymu (II, p. t. 185 — 186°) najpierw zapomocą metody Beckmannowskiej w α -propioniloamino-acenaften (III, p. t. 153°), a następnie przez zmydlenie tego ostatniego związku w α -aminoacenaften (IV, p. t. 108 — 109°, połączenie zbadane bliżej przez F. Quinckego¹⁾ i K. Graebego²⁾).

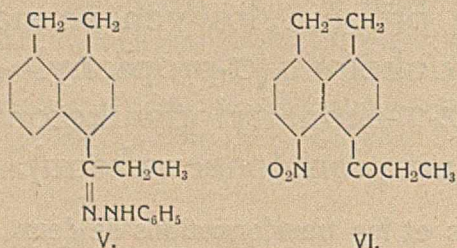
Z przemian tych wynika, że wspomniany produkt kondensacji należy określić pod względem strukturowym jako etylo-4-acenaftyloketon (α -propioniloacenaften).

¹⁾ F. Quincke, Ber. 21, 1456, (1888).

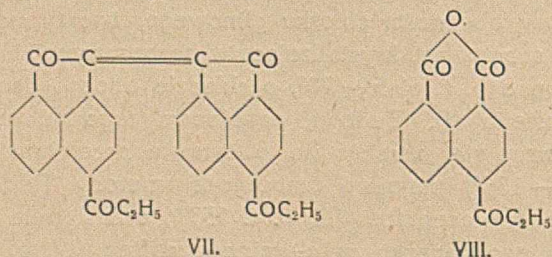
²⁾ K. Graebe, Ann. 327, 77, (1903).



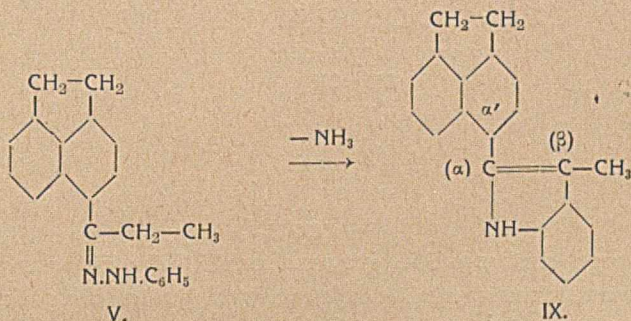
Z reakcyj charakterystycznych ketonu na uwagę zasługują nadto również przemiany w połączenia takie jak np. pikrynian: $C_{12}H_9 \cdot COCH_2CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ (żółto-pomarańczowe długie igły o p. t. 109°), fenylohydrazon (V, płaskie igły o p. t. 107°) i pochodna nitrowa (VI, żółte płytki rombowe o p. t. 164—165°).



α -Propionyloacenaften podlega łatwo utlenianiu zapomocą dwuchromianu sodowego w roztworze octu lodowego. Jako produkty reakcji tworzą się współrzędnie dwa związki o pięknym, intensywnym zabarwieniu: α - α' -dwupropionylo-biacendion (VII, karminowo czerwone igielki o p. t. 288°) i bezwodnik kwasu α -propionylo-naftalowego (VIII, żółte blaszki o p. t. 152—153°).

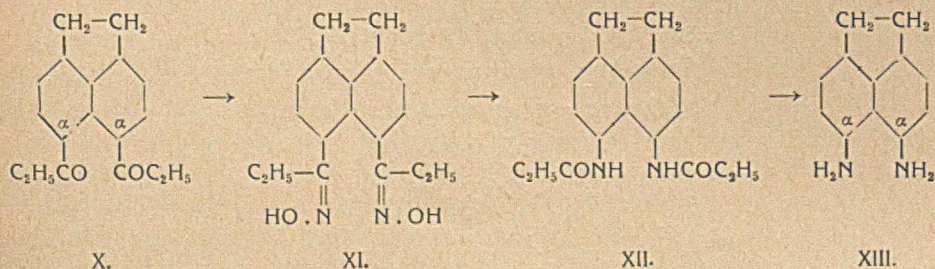


Na uwagę wreszcie zasługuje przemiana fenylohydrazonu α -propionyloacenaftenu, zachodząca pod wpływem gazowego chlorowodoru w obecności alkoholu absolutnego na β -metylo- α -[α' -acenaftylo]-indol (I → V → IX, igły oseklowate, barwy zielonawej o p. t. 179°). Ten ostatni związek odznacza się zdolnością tworzenia intensywnie barwnego dwupikrynianu (brunatno-czarne blaszki rombowe o połysku metalicznym, o p. t. 148°).



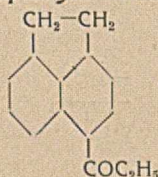
Badanie bliższe procesu działania chlorkiem propionylu na acenaften w obecności chlorku glinowego pozwoliło nam z kolei stwierdzić, że obok opisanego wyżej ketonu tworzy się również inny związek o p. t. 122—123° (X, długie igły bezbarwne). Substancję tę, odznaczającą się charakterystyczną zdolnością łączenia się z kwasem pikrynowym na intensywnie barwne połączenie (pikrynian; igły pomarańczowo-czerwone o p. t. 129°), wyosobniono z ługów macierzystych, pozostających po krystalizacji α -propionylu-acenaftenu ze wspomnianego rozpuszcznika. Jak analizy dowiodły związek ten jest dwupropionylową pochodną acenaftenu.

Poddając dwuoksym tego ketonu (XI, igły bezbarwne o p. t. 143°) działaniu gazowego chlorowodoru w obecności bezwodnika kwasu octowego, zdołaliśmy przemienić go najpierw w dwupropionylodwuaminoacenaften (XII, bezbarwne blaszki o połysku jedwabistym, o p. t. 181—182°), a następnie w 4-5-dwuaminoacenaften (XIII, żółtawe igły o p. t. 160°), związek otrzymany i zbadany bliżej już dawniej przez F. Sachsa i G. Mosebacha¹⁾. W ten sposób udowodniono położenie grup propionylowych w układzie acenaftenowym badanego produktu reakcji i wykazano, że jest to dwuetylo- α - α -acenaftylo-dwuketon (4-5-dwupropionylacenaften).



¹⁾ F. Sachs i G. Mosebach, Ber. 44, 2860 (1912).

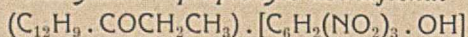
CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.

α-Propionylo-acenaftenu.

Do wrzącego roztworu 150 g acenaftenu i 100 g chlorku propionylu w 750 cm³ dwusiarczku węgla dodaje się w ciągu trzech godzin małemi porcjami 150 g sproszkowanego chlorku glinowego, poczem pozostawia się masę reagującą przez 12 godzin w spokoju. Zlewa się dwusiareczek węgla z nad oleju, a następnie rozkłada się ostrożnie sole kompleksowe z chlorkiem glinu rozcieńczonym kwasem solnym. Pozostałość oddzieloną od wody łączy się z oddekantowanym siarczkiem węgla, poczem oddestylowuje się siarczek. Resztę poddaje się destylacji z parą wodną dla odpędzenia niewielkiej ilości niezmienionego acenaftenu, następnie zaś destylacji w próżni. W temp. 222°, pod ciśn. 15 mm przechodzi frakcja, łatwo krzepnąca, którą krystalizuje się z alkoholu. Tak oczyszczona przedstawia się w postaci bezbarwnych słupków o przekroju rombówym, o p. t. 69,5 — 70°. Substancja rozpuszcza się w zimnym stęż. kwasie siarkowym z barwą oliwkową.

Analiza: 0,1236 g subst., 0,3876 g CO₂, 0,0738 g H₂O.

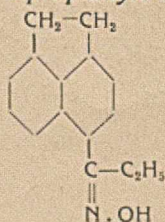
C₁₃H₁₄O. Oblicz. C 85,71, H 6,67. Znal. C 85,52, H 6,68.

Pikrynian α-propionylo-acenaftenu.

Do wrzącego roztworu 2 g *α*-propionylo-acenaftenu w 15 cm³ alkoholu wlewa się gorący roztwór alkoholowy 2,3 g kwasu pikrynowego w jak najmniejszej ilości alkoholu, poczem ogrzewa się jeszcze przez chwilę do wrzenia. Po oziębieniu wypadają kryształy pikrynianu, które czyści się przez krystalizację z alkoholu. Żółto pomarańczowe, długie igły o p. t. 109°.

Analiza: 0,1032 g subst., 8,9 cm³ N (20°, 751 mm).

C₂₁H₁₇O₇N₃. Oblicz. N 9,56. Znal. N 9,92.

Oksym α-propionylo-acenaftenu.

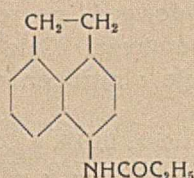
5 g *α*-propionylo-acenaftenu rozpuszcza się w 100 cm³ alkoholu i do

wrzącego roztworu dodaje się 5 g chlorowodoru hydroksylaminy oraz 10 g wodorotlenku potasowego, rozpuszczonych w jak najmniejszej ilości wody. Po 1 godzinie ogrzewania roztworu, oziębia się go, wydzielony osad odsącza i przemywa wodą, poczem suszy się i krystalizuje z benzenu. Bezbarwne, płaskie (blaszkowate) igły o p. t. 185 — 186°.

Analiza: 0,1613 g subst., 9,4 cm³ N (22°, 742 mm).

C₁₅H₁₃ON. Oblicz. N 6,22. Znal. N 6,58.

α-Propionyloamino-acenaften.



Przez roztwór 1 g oksymu *α*-propionylo-acenaftenu w 20 cm³ octu lodowego z dodatkiem 10 cm³ bezwodnika octowego przepuszcza się w ciągu ½ godziny strumień suchego chlorowodoru. Z roztworu, który w miarę postępowania reakcji rozgrzewa się, wydzielają się kryształy *α*-propionyloamino-acenaftenu. Odsącza się je i krystalizuje z rozcieńczonego alkoholu. Bezbarwne igły o p. t. 150 — 151°.

Analiza: 0,0620 g subst., 3,3 cm³ N (19°, 748 mm).

C₁₅H₁₃ON. Oblicz. N 6,22. Znal. N 6,12.

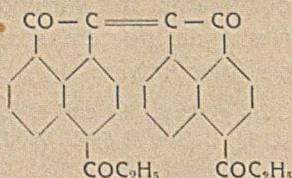
α-Amino-acenaften.



1 g *α*-propionyloamino-acenaftenu zadaje się 50 cm³ 10%-go kwasu solnego i ogrzewa przez 2 godziny do wrzenia. Po oziębieniu odsącza się wydzielony krystaliczny chlorowodorek aminy, rozpuszcza się go w wodzie i wytrąca przez zadanie roztworem sody wolną aminę. Odsącza się, suszy i krystalizuje z ligroiny lub 30%-go alkoholu. Bezbarwne igły, na powietrzu lekko ciemniejące o p. t. 108 — 109°.

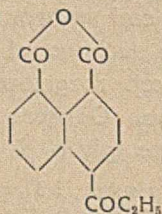
Analiza: 0,1066 g subst., 7,7 cm³ N (20°, 752 mm).

C₁₂H₁₁N. Oblicz. N 8,28. Znal. N 8,32.

Utlenienie α -propionylo-acenaftenu. α - α' -Dwupropionylo-biacendion.

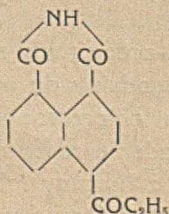
Do roztworu 5 g α -propionylo-acenaftenu w 70 cm³ octu lodowego, ogrzanego do temp. 90°, dodaje się w ciągu 1 godziny drobnymi porcjami 9,5 g dwuchromianu sodowego, poczem ogrzewa się jeszcze przez 2 godziny w tej samej temperaturze. Oziębia się i odsącza czerwony osad, następnie zaś krystalizuje z nitrobenzenu. Czerwone igielki o p. t. 286° z rozkł.

Analiza: 0,0992 g subst., 0,2938 g CO₂, 0,0409 g H₂O.
C₂₉H₂₀O₄. Oblicz. C 81,08, H 4,50. Znal. C 80,77, H 4,61.

Bezwodnik kwasu α -propionylonaftalowego.

Przesącz po α - α' -dwupropionylo-biacendionie zagęszcza się i zadaje wodą. Wytrącony osad ogrzewa się z nadmiarem 5%-go roztworu węgla sodowego, przesącza i z oziębionego roztworu wytrąca rozc. kwasem solnym. Następnie suszy się w 120° i krystalizuje z octu lodowego lub dużych ilości wody. Żółte blaszki o p. t. 152 — 153°.

Analiza: 0,1293 g subst., 0,3353 g CO₂, 0,0489 g H₂O.
C₁₅H₁₀O₄. Oblicz. C 70,87, H 3,93. Znal. C 70,72, H 4,23.

Imid kwasu α -propionylonaftalowego.

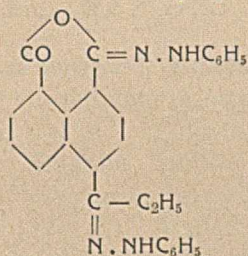
0,5 g bezwodnika kwasu α -propionylonaftalowego, zadane 50 cm³ stęż. amonjaku, ogrzewa się przez godzinę do wrzenia. Po oziębieniu

odsąca się osad i krystalizuje z 50%^o-go kwasu octowego. Żółtawe igielki o p. t. 221 — 222°.

Analiza: 0,0676 g subst., 3,4 cm³ N (22°, 753 mm).

C₁₅H₁₁O₃N. Oblicz. N 5,53. Znal. N 5,76.

Dwufenylohydrazon kwasu α-propionylonaftalowego.

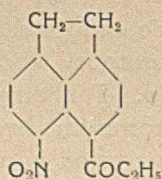


Wrzący roztwór 0,5 g bezwodnika kwasu α-propionylonaftalowego w 20 cm³ octu lodowego zadaje się 0,5 g fenylohydrazyny i oziębia się. Wypadają kryształki w postaci czerwonych (bordeaux) laseczek o p. t. 192 — 193°.

Analiza: 0,0994 g subst., 11,2 cm³ N (19°, 740 mm).

C₂₇H₂₂O₂N₄. Oblicz. N 12,90. Znal. N 12,83.

Nitro-α-propionilo-acenaften.

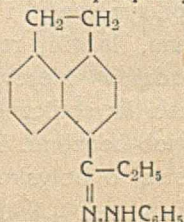


Do roztworu 2 g α-propioniloacenaftenu w 20 cm³ octu lodowego wkrapla się w temp. pokojowej 0,4 cm³ stęż. kwasu azotowego (c. wł. 1,485). Po kilku godzinach wypada nitrozwiazek w postaci żółtych, rombówych płytek. Czyści się go przez krystalizację z alkoholu. P. topn. 164 — 165°.

Analiza: 0,1086 g subst., 5,6 cm³ N (18°, 733 mm).

C₁₅H₁₁O₃N. Oblicz. N 5,49. Znal. N 5,83:

Fenylohydrazon α-propionilo-acenaftenu.

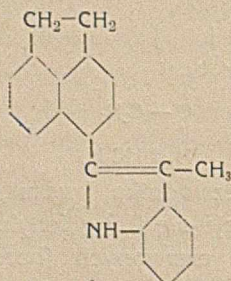


Do gorącego roztworu 2 g α-propioniloacenaftenu w 30 cm³ octu

lodowego wlewa się 1,5 g fenylohydrazyny i ogrzewa jeszcze przez chwilę do wrzenia. Po oziębieniu wypadają kryształy fenylohydrazonu, które czyści się przez krystalizację z octu lodowego. Płaskie, blaszkowate igły o p. t. 107°.

Analiza: 0,1074 g subst., 9,35 cm³ N (22°, 738 mm).
C₂₁H₂₀N₂. Oblicz. N 9,33. Znal. N 9,78.

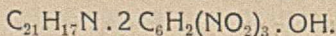
β-Metylo-*α*-acenaftylo-indol.



Przez zawiesinę 3 g fenylohydrazonu *α*-propionyloacenaftenu w 25 cm³ alkoholu absolutnego przepuszcza się żwawy strumień suchego, gazowego chlorowodoru. Mieszanina rozgrzewa się bardzo silnie, przybierając barwę ciemno zieloną. Po upływie 15 — 20 minut roztwór staje się najpierw klarowny, poczem wydziela się osad indolu i salmiaku. Osad ten odsącza się, przemywa dużą ilością gorącej wody dla usunięcia salmiaku, suszy i krystalizuje z octu lodowego. Tak otrzymany związek przedstawia się w postaci zielonawych oślekowatych kryształów, topiących się w 179°. Substancja jest trudno rozpuszczalna w alkoholu i ligroinie, nieco łatwiej w occie lodowym, łatwo w chloroformie i benzenie. Roztwory w zimnym stężonym kwasie siarkowym odznaczają się zieloną fluorescencją.

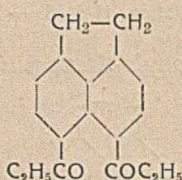
Analiza: 0,1063 g subst., 4,9 cm³ N (20°, 733 mm).
C₂₁H₁₇N. Oblicz. N 4,95. Znal. N 5,18.

Dwupikrynian β-metylo-*α*-acenaftylo-indolu.



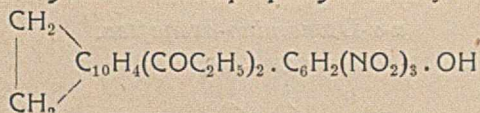
Zawiesinę 1 g *β*-metylo-*α*-acenaftylo-indolu w 30 cm³ wrzącego alkoholu zadaje się 2,6 g kwasu pikrynowego i ogrzewa w dalszym ciągu. W miarę tworzenia się pikrynianu, łatwiej rozpuszczalnego od produktu wyjściowego, zawiesina przechodzi w klarowny roztwór, z którego po oziębieniu wydziela się w postaci krystalicznej. Czyści się go przez krystalizację z alkoholu absolutnego lub benzenu. Brunatne pod mikroskopem, w masie czarne blaszki rombowe, o połysku metalicznym, o p. t. 148°.

Analiza: 0,0988 g subst., 11,7 cm³ N (15°, 733 mm).
C₃₃H₂₃N₇O₁₄. Oblicz. N 13,22. Znal. N 13,53.

α - α -Dwupropionylo acenaften.

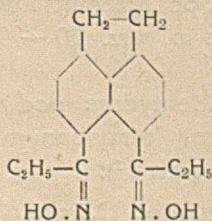
W alkoholowych ługach pokrystalicznych po α -propionylo-acenaftenie wypada krystaliczny osad, zawierający w przeważnej części α - α -dwupropionyloacenaften. Odsąca się go i krystalizuje kilkakrotnie z alkoholu, w którym rozpuszcza się znacznie trudniej niż α -propionyloacenaften. W ten sposób oczyszczona substancja przedstawia się w postaci bezbarwnych, długich igieł, o p. t. 122—123°. W stęż. zimnym kwasie siarkowym rozpuszcza się z barwą żółto-zieloną.

Analiza: 0,1055 g subst., 0,3137 g CO₂, 0,0640 g H₂O.
C₁₈H₁₈O₂. Oblicz. C 81,20, H 6,77. Znal. C 81,09, H 6,79.

Pikrynian α - α -dwupropionylo-acenaftenu.

Nasycone na gorąco roztwory alkoholowe 1 g α - α -dwupropionylo-acenaftenu i 1 g kwasu pikrynowego zlewa się razem i ogrzewa jeszcze przez chwilę do wrzenia. Po oziębieniu wypadają pomarańczowo czerwone igły, które czyści się przez krystalizację z alkoholu, p. t. 129°.

Analiza: 0,1067 g subst., 8,4 cm³ N (21°, 736 mm).
C₂₄H₂₁O₅N₃. Oblicz. N 8,48. Znal. N 8,85.

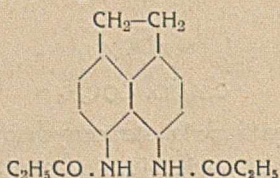
Dwuoksym α - α -dwupropionylo-acenaftenu

Do wrzącego nasyconego roztworu alkoholowego 3 g α - α -dwupropionylo-acenaftenu dodaje się 3 g chlorowodoru hydroksylaminy i 5 g wodorotlenku potasowego, rozpuszczone w paru cm³ wody. Mieszaninę ogrzewa się w dalszym ciągu przez 2 — 3 godzin. Wydzielony po oziębieniu osad przemywa się wodą, suszy, a następnie krystalizuje z ksylenu. Bezbarwne igły o p. t. 143°.

Analiza: 0,0863 g subst., 7,2 cm³ N (20°, 743 mm)

C₁₈H₂₀O₂N₂. — Oblicz. N 9,46. — Znal. N 9,50.

α-α-Dwupropionylo-dwuamino-acenaften.

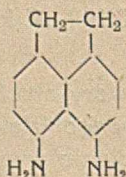


Przez roztwór 2 g dwuoksydu *α-α*-dwupropionylo-acenaftenu w 20 cm³ octu lodowego i 10 cm³ bezwodnika octowego przepuszcza się w ciągu ½—1 godziny suchy gazowy chlorowódor. Wydzielony po tym czasie osad odsąca się, przemywa octem lodowym, suszy i krystalizuje z benzenu. Tak oczyszczona substancja przedstawia się w postaci bezbarwnych, długich blaszek (płaskich igieł), o połysku jedwabistym, o p. t. 181 — 182°.

Analiza: 0,1053 g subst., 8,6 cm³ N (20°, 741 mm)

C₁₈H₂₀O₂N₂. Oblicz. N 9,46. — Znal. N 9,27.

α-α-Dwuamino-acenaften.



2 g *α-α*-dwupropionylo-dwuamino-acenaftenu ogrzewa się ze 100 cm³ 10%-go kwasu solnego przez 3 — 4 godzin do wrzenia. Po oziębieniu wypadają kryształy chlorowodoru dwuaminy, które odsąca się, rozpuszcza w małej ilości wody, poczem zadaje się rozcieńczonym roztworem sody. Wydzielony osad, po przemyciu wodą i wysuszeniu w próżni, krystalizuje się z ligroiny (o p. wrz. 70 — 90°) lub 50%-go alkoholu. Żółtawe igły o p. t. 160°.

Substancja okazała się identyczna pod względem swych własności z *α-α*-dwuamino-acenaftennem, otrzymanym i zbadanym bliżej przez F. Sachsa i G. Mosebacha¹⁾.

Analiza: 0,1003 g subst. 13,6 cm³ N (20° 736 mm)

C₁₂H₁₂N₂. Oblicz. N 15,22. — Znal. N 15,30.

Kraków.

Zakład Chemji Organicznej
Uniwersytetu Jagiellońskiego.

¹⁾ F. Sachs i G. Mosebach, Ber. 44, 2860 (1912).

R é s u m é.

En agissant avec du chlorure de propionyle sur l'acénaphène en présence du chlorure d'aluminium, les auteurs ont obtenu deux produits de la réaction: un dérivé monopropionylique de l'hydrocarbure (prismes, F. 69 — 70°) et un dérivé dipropionylique (aiguilles, F. 122 — 123°). Ils ont transformé l'oxime de la monocétone (F. 184°) d'après la méthode de Beckmann, d'abord en propionylaminoacénaphène (F. 150 — 151°) et ensuite en α -aminoacénaphène (F. 108°), en déterminant de cette manière le premier des produits de condensation comme l' α -propionylacénaphène (éthyl- α -acénaphthylcétone).

Quant à l'autre produit de la susdite réaction, cette dicétone a été transformée, par l'action de l'acide chlorhydrique gazeux sur son dioxime (F. 143°), d'abord en l' α - α -dipropionylodiaminoacénaphène (F. 181°) et ensuite en l' α - α -diaminoacénaphène (F. 160°), ce qui a permis aux auteurs de la déterminer comme l' α - α -dipropionylacénaphène (diéthyl- α - α -acénaphthylcétone).

Les cétones se combinent avec l'acide picrique en formant des picrates caractéristiques de couleur jaune (F. 109°) et rouge (F. 129°). L' α -propionylacénaphène forme le phénylohydrazone qui, soumis à l'action de l'acide chlorhydrique gazeux, se transforme en β -méthyl- α -acénaphthylindol (aiguilles verdâtres, F. 179°). La même cétone oxydée donne deux produits de la réaction: l' α - α -dipropionylbiacénone (aiguilles rouges, F. 286°) et l'acide α -propionylnaphtalique (anhydride, F. 152 — 153°).

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 zwięzłe i treściwie oraz winny zawierać na końcu krótkie streszczenie najważniejszych wyników. Konieczne 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 koszt 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 kosztą spowodowane dokonywanem większych zmian w pierwotnym tekście rękopisu.

RĘKOPISY należy przysyłać pod adresem:

REDAKCJA „ROCZNIKÓW CHEMJI”

DR. A. DORABIAŁSKĄ

Warszawa, Politechnika, Polna 3.

Adres Redakcji i Administracji: Warszawa, Politechnika, Polna 3, Polskie
Towarzystwo Chemiczne (telef. 839-40).

Redaktor przyjmuje we wtorki 4—5 pp.

Sekretarz Redakcji przyjmuje 4—5 pp. codziennie oprócz sobót.

Administracja czynna od 10-ej do 5-ej pp.

ANNALES DE CHIMIE.
SOMMAIRE.

	Pg.
B. MÉMOIRES PRÉSENTÉS À LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE POLOGNE :	
28. <i>A. Zmaczyński</i> : Application de thermomètres à résistance aux recherches ébullioscopiques et tonométriques I	327
29. <i>A. Bonhoure</i> et <i>A. Zmaczyński</i> : La température d'ébullition de l'eau en fonction de la pression	354
30. <i>H. Laëhs</i> et <i>J. Biczuk</i> : Sur le potentiel électrocinétique	362
31. <i>J. Biczuk</i> : Pont circulaire réduit avec résistances additionnelles	376
32. <i>W. Kemula</i> : Etudes polarographiques I. La surtension du mercure déposé sur des électrodes de mercure dans des solutions de sels mercuriques	379
33. <i>W. Kemula</i> : Etudes polarographiques II. Etude des discontinuités et des maxima que présentent les courbes de polarisation des solutions du cyanure mercurique	393
34. <i>K. Dziewoński</i> et <i>J. Schnayder</i> : Synthèses de cétones: de la méthyl-2-fluorylcétone (2-acétofluorène) et de la diméthyl-2,7-fluoryldicétone (2,7-diacétofluorène)	407
35. <i>K. Dziewoński</i> et <i>J. Moszew</i> : Sur les synthèses et les transformations de deux cétones, dérivés propionylliques de l'acénaphène: l'éthyl- α -acénaphthylcétone (α -proplonylacénaphène) et la diéthyl- α -acénaphthyl-dicétone (α - α -diproplonylacénaphène)	415