

# ROCZNIKI CHEMJI

DWUMIESIĘCZNIK

P. 162/36 ORGAN

POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO

ZAŁOŻONY PRZEZ  
JANA ZAWIDZKIEGO

K O M I T E T R E D A K C Y J N Y :

E. BEKIER, W. BOBROWICKI,  
A. DORABIALSKA, K. DZIEWOŃSKI,  
S. GLIXELLI, W. LAMPE,  
S. PRZYŁĘCKI, E. SUCHARDA,  
W. ŚWIĘTOSŁAWSKI

R E D A K T O R :  
T. MIŁOBĘDZKI

SEKRETARZ REDAKCJI:  
S. ŻEROMSKI

WARSZAWA 1936

NAKŁADEM POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO  
ZASIŁKU MINISTERSTWA WYZNAŃ RELIGIJNYCH I OŚWIECENIA PUBLICZNEGO



# T R E Ś Ć :

## A. SPRAWOZDANIA:

	Str.
1. Sprawozdania z posiedzeń Zarządu Głównego Pol. Tow. Chem. . . . .	V
2. Sprawozdania z Walnych Zgromadzeń Pol. Tow. Chem. . . . .	VII
3. Sprawozdanie kasowe . . . . .	X
4. Sprawozdania z posiedzeń naukowych Pol. Tow. Chem. . . . .	XI
5. Sprawozdanie z działalności Oddziału Krakowsko-Śląskiego . . . . .	XI
6. Sprawozdanie z działalności Oddziału Lwowskiego . . . . .	XII
7. Sprawozdanie z działalności Oddziału Łódzkiego . . . . .	XIII
8. Sprawozdanie z działalności Oddziału Poznańskiego . . . . .	XIII
9. Sprawozdanie z działalności Oddziału Wileńskiego . . . . .	XIV

## B. PRACE:

25. <i>J. Zawadzki</i> : Camille Matignon. Wspomnienie pośmiertne . . . . .	163
26. <i>Z. Jerzmanowska-Sienkiewiczowa</i> : O kondensacji estrów kwasów nienasyconych z mocznikiem . . . . .	172
27. <i>K. Hrynakowski</i> i <i>M. Szmytówna</i> : Równowaga termiczna w układach trójskładnikowych. XIII. Tetramorfja azotanu amonu w układzie trójskładnikowym z mocznikiem i rezorcyną . . . . .	181
28. <i>W. Trzebiatowski</i> i <i>M. Sarnowski</i> : O polaryzacji anodowej elektrod metalicznych. I. Elektrody polikrystaliczne oraz ciekłe . . . . .	187
29. <i>J. Kamecki</i> : Utlenianie kwasu podfosforowego jodem w roztworach kwasu siarkowego . . . . .	199
30. <i>L. Szperl</i> i <i>M. Wasilewska</i> : O działaniu amin drugorzędowych na dwusiarcezek dwubenzoylu . . . . .	207
31. <i>J. Hackel</i> : Badania nad własnościami dwóch odmian nitrogliceryny . . . . .	213
32. <i>S. Pleśniewicz</i> : Dyfuzja żelazocyjanku, żelazicyjanku i dwuchromianu potasowych oraz chlorków sodu, magnezu, potasu i wapnia a ruchliwość jonów tych soli . . . . .	223
33. <i>S. Pleśniewicz</i> : Współczynnik dyfuzji nadrenlanu potasowego. . . . .	241
34. <i>L. Filipczyk</i> i <i>M. Kulesza</i> : O ksantogenianie sodowym . . . . .	245
35. <i>K. Karczewski</i> : Napięcia elektryczne na granicy dwu ciekłych faz. III. . . . .	254
36. <i>W. Kemula</i> i <i>E. Beer</i> : Wpływ składu roztworu na przebieg krzywej elektrokapilarnej rtęci . . . . .	259
37. <i>K. Smoleński</i> i <i>W. Kozłowski</i> : Skręcalność optyczna alkalicznych roztworów sacharozy . . . . .	270
38. <i>K. Smoleński</i> i <i>S. Porejko</i> : $p_H$ roztworów wapna w wodzie i w roztworach sacharozy . . . . .	281
39. <i>K. Katinowski</i> : Układ z termoregulatorem zwykłym (dawnego typu) regulującym dopływ prądu elektrycznego do grzejnika bez przekaźnika . . . . .	288
40. <i>W. Zacharewicz</i> : O działaniu dwutlenku selenu na kamfen i pinen . . . . .	29
41. <i>K. Jabłczyński</i> i <i>B. Sawoniak</i> : Wpływ rozcieńczenia na koloidalny wódzian żelazowy . . . . .	301
42. <i>H. Jabłczyńska-Jędrzejewska</i> : Zatrutowanie słą platyny w elektrodzie wodorowej . . . . .	306
43. <i>J. H. Kolińska</i> : O otrzymywaniu kwasu podfosforowego z $PCl_3$ . . . . .	313
44. <i>A. Krause</i> : O wodorotlenkach żelazowych, żelazinach srebra i żelazinach żelazawych. (Odpowiedź p. V. R o d t o w i) . . . . .	31



DO DNIA 25.VI.1936 R. NADESŁANO DO REDAKCJI PRACE NASTĘPUJĄCE:

- 23.V.1936. *J. Hackel*: Analiza termiczna układów dwuskładnikowych zawierających nitroglicerynę. I.  
8.VI.1936. *T. Urbański*: O  $NN'$ -dwumetylo-dwuamidku kwasu winnego i  $NN'$ -dwunitro-dwumetylo-dwuamidku kwasu winnego.  
13.VI.1936. *W. Jacek*: O szybkości rozpuszczania się ciał rozdrobnionych.  
17.VI.1936. *K. Karczewski*: Napięcia elektryczne na granicy dwu ciekłych faz. IV.  
20.VI.1936. *T. Urbański*: Analiza termiczna mieszanin dwuskładnikowych, zawierających estry kwasu azotowego. IV.  
20.VI.1936. *T. Urbański* i *J. Skrzynecki*: Analiza termiczna mieszanin azotanu amonu, azotanu guanidyny i nitroguanidyny.  
23.VI.1936. *J. Hackel*: Analiza termiczna układów dwuskładnikowych zawierających nitroglicerynę. II.

Zeszyt zamknięto dn. 30.V.1936 r.  
Druk ukończono dn. 25.VI.1936 r.

---

**W** związku z okresem feryj letnich następny (podwójny) zeszyt Roczników Chemji będzie wydany w październiku b. r. Zeszyt ten obejmie materiał nadesłany do Redakcji do dn. 15.IX.36 r.

---

**W** maju roku bieżącego zostały rozesłane do Członków Towarzystwa zeszyty »Biologii Lekarskiej«, zawierające prelekcje następujące:

Prof. Dr. L. Marchlewski: »Cele i metody badania chemji biologicznej«.

Doc. Dr. E. Sym: »Współczesne poglądy na budowę i czynność enzymów«.

Doc. Dr. A. Dmochowski: »Witamina i hormony«.

Prelekcje te stanowią część cyklu odczytów publicznych, urządzonych staraniem Sekcji Odczytowej Towarzystwa w bieżącym roku akademickim.

Reklamacje w razie nieotrzymania powyższych zeszytów »Biologii Lekarskiej« należy kierować do Sekretariatu Polskiego Towarzystwa Chemicznego.

---



**TOWARZYSTWO ZAKŁADÓW CHEMICZNYCH**

**„STREM“**

Spółka Akcyjna

ZARZĄD: WARSZAWA, UL. MAZOWIECKA Nr. 7.

Telefony: 635-36, 584-30.

Fabryki: w Strzemieszycach, Łodzi, Tarchominie i Lwowie.

**O D Z N A C Z E N I A:**

Dyplom honorowy Ministerstwa Przemysłu i Handlu  
na Wystawie Sanitarно-Higienicznej w Warszawie  
w r. 1927.

Wielki złoty medal na P.W.K. w Poznaniu w r. 1929.

Dyplom honorowy Ministerstwa Przemysłu i Handlu  
w Poznaniu w r. 1929.

**Klej kostny i skórny** w najwyższym gatunku.

Specjalny **klej malarski** do wszelkich robót malarskich.

Specjalny **klej kartonazowy** do wszelkich robót kartonazowych.

Specjalny **klej tekstylny**.

**Żelatyna techniczna**.

**Żelatyna do fabrykacji kapsulek**.

**Spumol** — środek przeciwko pienieniu kleju.

**Gliceryna farmaceutyczna** chemicznie czysta.

**Gliceryna techniczna i dynamitowa**.

**Oleina**.

**Stearyna**.

**Steracid** do mieszanek gumowych.

**Stearynian cynku** techniczny i kosmetyczny.

**Stearynian magnezu**.

**Stearynian glinu**.

**Mączki kostne nawozowe**.



# Sprawozdania z posiedzeń Polskiego Towarzystwa Chemicznego.

## I.

### Sprawozdania z posiedzeń Zarządu Głównego.

**Posiedzenie 239.** dn. 6 lutego 1936 r. Obecnych 12 osób, przewodniczył prof. dr. W. Lampe. Ukonstytuowano Zarząd, powołując na sekretarzy prof. dr. T. Urbanińskiego i dr. M. Polaczka, na skarbnika dra St. Pleśniowicza i na zastępcę skarbnika inż. St. Kowalewskiego, na opiekuna biblioteki prof. L. Szperla. Dokooptowano do Zarządu prof. dra St. Przyłęckiego, dr. Z. Błaszkwską, dra L. Suchowłaka, inż. W. Sommera i inż. St. Żeromskiego. Uchwalono wysłać podziękowanie ustępującym członkom Zarządu: doc. dr. E. Józefowiczowi i doc. dr. J. Stalony-Dobrzańskiemu.

Na członków nadzwyczajnych Towarzystwa zostali przyjęci:

1505. Macierewicz Zdzisław, asystent Zakładu Chemji Org. U. J. P. Warszawa, ul. Szczygła 1a, m. 6.  
1506. Siemiaszko Aleksander, asystent Zakł. Chemji Nieorg. U. S. B. Wilno, ul. Mickiewicza 31 m. 10.  
1507. Żak Bogusław, asyst. Zakładu Chemji Nieorg. U.S.B. Wilno, ul. Beliny 15 m. 1.

**Posiedzenie 240.** dnia 27 lutego 1936 r. Obecnych 14 osób, przewodniczył prof. dr. W. Lampe. Uchwalono tekst komunikatu z zawiadomieniem o obniżeniu składek członkowskich w r. 1936. Uchwalono wykupić z zastawu w P.K.O. 50 akcji Banku Polskiego. Uproszono prof. Szperla, aby zechciał reprezentować Polskie Tow. Chemiczne na uroczystości wręczenia doktoratu h. c. prof. K. Sławińskiemu w Wilnie dn. 4.III.1936 r. Przyjęto do wiadomości termin odczytu prof. Pauliego z Wiednia w dn. 5.III.1936 r.

Na członków nadzwyczajnych Towarzystwa zostali przyjęci:

1508. Gałęcki Julian, dr. asystent Ak. Med. Wet. Lwów, ul. Kochanowskiego 60  
1509. Katz Edmund, inż. chemik, Drohobycz, „Galicja“, Rafinerja.  
1510. Mo drzejewski Feliks, dr. kierownik laboratorium Firmy „L. Nasierowski“ Warszawa, ul. Stupecka 4 m. 72.  
1511. Muszkat Kazimierz, inż. chemik, p. o. kierownika Laboratorium Gazowni Miejskiej m. st. Warszawy, ul. Barska 5 m. 4.  
1512. Podolski Adam, inżynier, prezes Zarządu Sp. Akc. Eks. Soli Potas. we Lwowie, Lwów, ul. Kraszewskiego 9.  
1513. Rosiński Władysław, inż., dyrektor Cukrowni Strzyżów i Nieleców, Cukrownia Strzyżów, p. Łów.  
1514. Ruppówna Stanisława, studentka. czł. Koła Chemików Stud. Politechniki Lwowskiej.  
1515. Sawlewicz Józef, asystent Zakł. Chemji Org. P. W., Warszawa, ul. Litewska 12.  
1516. Ziemiński Stefan, dr. inż. Chodorów, Cukrownia.

**Posiedzenie 241.** dn. 26 marca 1936 r. Obecnych 16 osób, przewodniczył prof. dr. W. Lampe. Ustalono zasady honorowania członków Redakcji oraz autorów „Kroniki Chemicznej“. Wysłuchano i przyjęto sprawozdanie kasowe za m. luty r.b. Uchwalono: 1) asygnować 200 zł. na kosztą, związane z przyjazdem prof. Pauliego w celu wygłoszenia odczytu w Polskiem Towarzystwie Chemicznem; 2) poczynić starania



w Mln. W. R. i O. P. o uzyskanie funduszu na wysłanie delegatów Towarzystwa na Kongres Chemii Przemysłowej Światowej Konferencji Energetycznej w r. 1936 w Londynie

Na członków nadzwyczajnych Towarzystwa zostali przyjęci:

1517. Godwod Stanisław, kierownik ruchu w cukrowni, Horodenka, Cukrownia.  
 1518. Kragen Zygfryd, inż. dr. Warszawa, al. 3-go Maja 5, m. 70.  
 1519. Łahociński Zygmunt, dr. chem. Drohobycz, Polmin.  
 1520. Zacharewicz Jerzy Tadeusz, inż. chem., referendarz Kontr. Działu Badań Pirotechn. Rembertów, al. Zwycięstwa 23,  
 1521. Zbroja Józef, student, Koło Chemików Stud. Pol. Lwowskiej.

**Posiedzenie 242**, dn. 23 kwietnia 1936 r. Obecnych 12 osób, przewodniczył prof. dr. W. Lampe. Wysłuchano i przyjęto sprawozdanie kasowe za m. marzec b.r. Przewodniczący prof. Lampe zakomunikował, że na jego ręce nadesłał prof. Balarew odbitkę pod tyt. „Die drei Warschauer Vorträge“ oraz że odczyt prof. Flierz-Davida będzie wydrukowany w obszernym skrócie w języku polskim w Wiadomościach Przemysłu Chemicznego. Uchwalono zwrócić się z zaproszeniem do prof. Staudingera z prośbą o wygłoszenie odczytu w jesieni r. b. Poruszono sprawę zaproszenia szeregu zagranicznych prelegentów dla wygłoszenia odczytów w zimie r. 1936/37.

Na członków nadzwyczajnych Towarzystwa zostali przyjęci:

1522. Grabianka Seweryn, inż. technolog, Warszawa, Ul. Górnośląska 22 m. 2.  
 1523. Świdorski Jan, dr. asystent U. J. P., Warszawa.  
 1524. Leszczyński Stanisław, stud., Koło Chemików Stud. Politech. Warsz.  
 1525. Markiewicz Kazimierz,                    "                    "                    "                    "                    "  
 1526. Piasecki Jan,                               "                    "                    "                    "                    "  
 1527. Reutt Zygmunt,                           "                    "                    "                    "                    "  
 1528. Rudzki Eugenjusz,                       "                    "                    "                    "                    "  
 1529. Rutkowski Jan,                           "                    "                    "                    "                    "  
 1530. Rychter Stanisław,                       "                    "                    "                    "                    "  
 1531. Weychert Stefan,                        "                    "                    "                    "                    "  
 1532. Wolski Emil,                             "                    "                    "                    "                    "  
 1533. Gelbaum Józef, student, Stow. Matem. i Przyrod. Woln. Wszechn. Warsz.  
 1534. Grosman Alter,                           "                    "                    "                    "                    "  
 1535. Mański Władysław,                       "                    "                    "                    "                    "  
 1536. Minkow Isaja,                            "                    "                    "                    "                    "  
 1537. Stobnicki Szaja,                         "                    "                    "                    "                    "  
 1538. Wajs Jakób,                               "                    "                    "                    "                    "  
 1539. Żurawicki Ilja,                           "                    "                    "                    "                    "

**Posiedzenie 243**, dn. 14 maja 1936 r. Obecnych 13 osób, przewodniczył prof. dr. W. Lampe. Wysłuchano i przyjęto sprawozdanie kasowe za m. kwiecień r.b. Odczytano memoriał Związku Chemików Polskich, aby dążyć do stworzenia naukowej ogólno-polskiej reprezentacji chemicznej, po dyskusji, w której podnoszono, że taka reprezentacja już istnieje, a mianowicie Polski Komitet Narodowy Chemiczny, sprawę tę powierzono do rozpatrzenia Komisji, do której weszli prof. dr. W. Lampe i prof. dr. T. Urbański. Uchwalono przekazać dalsze 150 zł. na wydawnictwo Słownika Bibliograficzno-Biograficznego z pieniędzy, uzyskanych na ten cel z Kasy im. Mianowskiego.

Na członków nadzwyczajnych Towarzystwa zostali przyjęci:

1540. Maślaniewicz Kazimierz, dr. Naczelnik Urzędu Probierczego, Kraków, ul. Kanoniczna 17, Urząd Probierczy.  
 1541. Pazdrówna Helena, mgr. asyst. U. J. Kraków, ul. Wałowa 6, m. 5.  
 1542. Zapiór Bronisław, mgr. asystent Zakł. Chem. Fiz. U. J. Kraków, ul. Sto-



## Sprawozdania z Walnych Zgromadzeń Towarzystwa.

### 22. Zwyczajne Walne Zgromadzenie Polskiego Towarzystwa Chemicznego dnia 30 stycznia 1936 r.

1. Zgromadzenie zagałę o g. 17 m. 30 prezes Towarzystwa prof. K. Smoleński i zawiadomił zebranych o śmierci członka honorowego P. T. Ch., prof. V. Grignarda. Zgromadzenie uczęło pamięć jego przez powstanie.

Prof. Smoleński zaproponował na przewodniczącego Zgromadzenia prof. W. Jakóba ze Lwowa. Zebranie wybór przyjęło. Na sekretarza powołano inż. B. Więćławka.

2. Ustępujący prezes, prof. K. Smoleński, wygłosił odczyt p. t. „Kwasy heksuronowe i heksuronidy“.

3. Sekretarz Towarzystwa, docent dr. E. Józefowicz, odczytał protokoły Walnych Zgromadzeń Towarzystwa: 19-go Zgromadzenia z dn. 31 stycznia 1935, 20-go z dn. 6 czerwca 1935; 21-go z dn. 27 czerwca 1935. Protokoły przyjęto.

4. Doc. E. Józefowicz odczytał sprawozdanie ogólne Zarządu Głównego oraz sprawozdania Oddziałów Lokalnych Towarzystwa za rok 1935.

Na początku roku 1935 Towarzystwo liczyło 1024 członków, w tem 799 zwyczajnych, 109 nadzwyczajnych, 24 honorowych i 92 wspierających. W ciągu roku sprawozdawczego zmarło 3 członków honorowych: Bohuslav Brauner, Victor Grignard i Stefan Minovic, oraz 7 zwyczajnych: Józef Berlinerblau, Julian Flatau, Zenon Martynowicz, Józef Mikułowski-Pomorski, Stanisław Tolłoczko, Wanda Towtkiewicz i Aleksander Tupalski. Pamięć Ich Zgromadzenie uczęło przez powstanie. Zostało skreślonych na własne żądanie lub też wskutek niepłacenia składek 377 członków.

Powołano na członka honorowego prof. Th. Svedberga z Uppsali (§ 38 Statutu). Przyjęto 43 członków nadzwyczajnych.

Ostatecznie więc na 15.I.1936 Towarzystwo liczyło 681 członków (w tem 22 honorowych i 89 wspierających).

Zarząd, wybrany na Walnem Zgromadzeniu w dniu 31.I.1935 r., ukonstytuował się w następujący sposób:

Prezes: prof. K. Smoleński, vice prezesi: prof. dr. A. Joszt, prof. dr. St. Przylęcki, skarbnik: doc. dr. J. Stalony-Dobrzański, zastępcą skarbnika: W. Sommer, sekretarze: doc. dr. E. Józefowicz, doc. dr. W. Brydówna, członkowie: prof. dr. M. Centnerszwer, prof. dr. A. Gałęcki, prof. dr. W. Iwanowski, prof. dr. K. Jabłczyński, dyr. dr. M. Królikowski, prof. dr. F. Rogoziński, dyr. F. Wiślicki, inż. T. Zamoyski.

W czasie trwania kadencji ustąpiła sekretarka doc. dr. W. Brydówna. Na jej miejsce wszedł dr. M. Polaczek, wybrany na Nadzwyczajnem Walnem Zgromadzeniu dnia 6 czerwca 1935 r.

Ponadto w pracach Zarządu brali udział: dr. Z. Błaszowska, sekretarz komisji odczytowej, dr. L. Suchowlak, sekretarz redakcji „Przemysłu Chemicznego“, oraz inż. St. Żeromski, sekretarz redakcji „Roczników Chemji“. Opiekunem Biblioteki był prof. L. Szperl, przewodniczącym komisji odczytowej prof. S. Przylęcki. Komisję kontrolującą stanowili: dyr. Cz. Świerczewski, dyr. Al. Tupalski (zmarły w ciągu roku) i prof. T. Woyno.

W roku sprawozdawczym Zarząd odbył 16 posiedzeń.



## VIII

Komisja odczytowa zorganizowała 12 posiedzeń naukowych, na których wygłoszono 12 referatów naukowych i 9 sprawozdawczych. Wśród tych posiedzeń jedno było poświęcone uczczeniu pamięci zmarłych członków honorowych Towarzystwa: prof. Braunera, Matignona i Paterno. 3 referaty zostały wygłoszone przez prelegentów z zagranicy, a mianowicie: dr. W. Becka (Berlin—Dahlem) Prof. K. H. Meyera (Genewa) i dr. M. Macheboeuf (Instytut Pasteur — Paris). Ponadto został zorganizowany w listopadzie cykl 5 odczytów z dziedziny biochemji, przeznaczony dla szerszej publiczności.

Nadzwyczajnych Walnych Zgromadzeń odbyło się 2.

Sekcja Dydaktyczna pod przewodnictwem p. Z. Szellera zajmowała się w dalszym ciągu sprawą programu nauczania chemji w nowym gimnazjum oraz w liceum.

Sekcja Przemysłowa pod przewodnictwem dyr. W. Płużańskiego urządziła 4 odczyty na tematy, dotyczące różnych gałęzi przemysłu chemicznego w Polsce, jako ciąg dalszy cyklu, rozpoczętego w roku ubiegłym.

Sekcja analityczna została zorganizowana dnia 7 marca pod przewodnictwem prof. T. Miłobędzkiego i odbyła 3 posiedzenia. Wyłoniła Komisję, która w porozumieniu z Polskim Komitetem Normalizacyjnym zajmuje się normalizacją naczyń laboratoryjnych.

Ponadto Polskie Koło Chemików Garbarzy zgłosiło akces do Towarzystwa jako Sekcja Garbarska.

Członek Towarzystwa, minister prof. dr. W. Świętosławski współpracował czynnie na terenie Unji Międzynarodowej Chemji Czystej i Stosowanej, jako przewodniczący Komisji Danych Fizyko-Chemicznych, która w ubiegłym roku została zorganizowana. Ponadto prof. Świętosławski jest członkiem Komisji Danych Termochemicznych Unji.

Delegatami na XV Kongres Chemji przemysłowej w Brukseli (wrzesień 1935) byli prof. dr. W. Świętosławski i inż. T. Zamóyski.

W Office International de Chimie Polskę reprezentował prof. W. Świętosławski.

Towarzystwo uczestniczyło nadal w pracach Polskiego Komitetu Chemicznego, do którego wchodził z ramienia Towarzystwa: prof. K. Smoleński jako prezes, oraz pp. prof. L. Szperl, dyr. F. Wiślicki i prof. J. Zawadzki.

Przedstawiciel Zarządu Głównego prof. S. Przyłęcki brał udział w pracach Rady Nadzorczej Towarzystwa Instytutu Radowego w Warszawie. Delegatem do Towarzystwa Wojskowo-Technicznego był prof. Smoleński. Członek Towarzystwa dyr.: C. Świerczewski reprezentował Towarzystwo na XVII Zjeździe Gazowników i Wodociągowców w Bydgoszczy dnia 25 czerwca.

Dnia 1 kwietnia ub. r. Polskie Towarzystwo Chemiczne wspólnie z szeregiem innych Towarzystw zorganizowało uroczystą akademję ku czci ś. p. Marji Curie-Skłodowskiej w sali Teatru Wielkiego. W Komitecie uczczenia reprezentowali Towarzystwo: prof. W. Świętosławski, prof. S. Przyłęcki i prof. J. Zawadzki.

Biblioteka Towarzystwa powiększyła się o rocznik 1935 43-ch czasopism w (tem 31 zagranicznych), nadsyłanych na wymianę za „Roczniki Chemji”.

Praca inż. Żabko-Potopowicza nad słownikiem biograficzno-bibliograficznym chemików polskich posuwa się naprzód pomimo bardzo znacznych trudności finansowych. W roku sprawozdawczym uzyskano na ten cel zasilek Kasy im. Mianowskiego w wysokości 500 złotych.

Na wydawanie „Roczników Chemji” wpłynęły następujące subydja i ofiary subydjum rządowe M. W. R. i O. P. — 5.000 zł.; ofiary: Komitetu Uczczenia 30-lecia Pracy Naukowej Pana Prezydenta R. P. prof. Mościckiego — 3.130,65 zł.; Komii-



tetu Popierania Zastosowań Spirytusu — 527,01 zł.; prof. Świętosławskiego — 156,60 zł.; inż. S. Żeromskiego — 100 zł.; Oddziału Lwowskiego — 50 zł.; prof. A. Dorabiałskiej — 20,71 zł., prof. W. Lampego — 20 zł. Ogólna suma ofiar wynosiła 4.004,97 zł.

Sprawozdania z działalności oddziałów lokalnych podane są osobno.

5. Doc. E. Józefowicz odczytał listę członków nadzwyczajnych Towarzystwa, którzy w myśl § 10 Statutu zostali wpisali na listę członków zwyczajnych: Becker Jakób, Bernaciak Jan, Białek Władysław, Chodakowski Jerzy, Duczek Kazimierz, Ferchmin Witold, Gąsiorowski Stanisław, Gerhardt Kazimierz, Hirniak Juljan, Korytkowski Jerzy, Morawski Henryk, Moliński Stanisław, Nowakowski Aleksander, Obrąpalski Zygmunt, Ostaszewski Jerzy, Piasecki Marjan, Piechowicz Tadeusz, Spychalski Romuald, Stanisław Wojciech Zbigniew, Szelaąg Franciszek, Szyszman Szymon, Wiertelak Jan, Żyłko Wacław.

6. Inż. S. Żeromski zdał sprawozdanie z wydawnictwa „Roczniki Chemji“, podając szczegółowy obraz rozwoju wydawnictwa.

Dr. L. Suchowiaś zdał sprawozdanie z wydawnictwa „Przemysł Chemiczny“.

7. Skarbnik Towarzystwa, docent dr. J. Stalony-Dobrzański, przedstawił preliminarz na 1936 r. i odczytał sprawozdanie kasowe za rok 1935, podkreślając znaczny spadek liczby członków w okresie sprawozdawczym oraz zwracając się z gorącym apelem o regularne opłacanie składek i zjednywanie nowych członków.

8. Członek Komisji Kontrolującej dyrektor Cz. Świerczewski odczytał sprawozdanie Komisji oraz wniosek o udzielenie Zarządowi absolutorjum. Wniosek uchwalono przez aklamację.

9. Docent E. Józefowicz odczytał następujące wnioski, powzięte na posiedzeniu Zarządu Głównego z delegatami oddziałów lokalnych w dniu 29 stycznia 1936 r.

1) W roku 1936 asystenci starsi mogą opłacać składki w tej samej wysokości, co i asystenci młodszy oraz zastępcy asystentów.

2) Zarządy oddziałów lokalnych mogą w 1936 r. obniżyć składkę w nast. sposób:

a) członkom, opłacającym 36 zł., do sumy 30 zł. rocznie,

b) asystentom, członkom Związku Inżynierów Chemików R. P., Związku Chemików Polskich i Polskiego Koła Chemików Garbarzy, do sumy 24 zł., o ile wspomniani członkowie złożą pisemną deklarację w tej sprawie.

3) Walne Zgromadzenia, poczynając od 1937 r., będą zwoływane w soboty, aby umożliwić przyjazd członkom z prowincji, pracującym w przemyśle.

Walne Zgromadzenie wnioski te jednomyślnie przyjęło.

10. W głosowaniu tajnym obrano: na prezesa Towarzystwa prof. St. Glixelego (32 głosami na 34 głosujących), na vice-prezesa, na miejsce ustępującego prof. St. Przyłęckiego, — prof. W. Lampego (32 głosami).

Na miejsce ustępujących członków Zarządu: prof. M. Centnerszvera, doc. E. Józefowicza, doc. J. Stalonego-Dobrzańskiego, inż. W. Sommera, dyr. dr. Królikowskiego wybrano: prof. M. Centnerszvera (30 głosami), inż. B. Gablera (32 głosami), inż. S. Kowalewskiego (31 głosami), adj. S. Pleśniewicza (31 głosami), doc. T. Urbańskiego (30 głosami).

Na członków Komisji Kontrolującej obrano w głosowaniu tajnym: dyr. E. Trepkę (29 głosami), dyr. Cz. Świerczewskiego (28 gł.), prof. T. Woynę (30 gł.) oraz na zastępców: prof. O. Achmatowicza (28 gł.) i inż. T. Jezierskiego (28 gł.).

Na tem Zgromadzenie zakończono o godz. 20 min. 5.



# 1935 ROK

## POLSKIE TOWARZYSTWO CHEMICZNE

DOCHÓD

ROZCHÓD

Roczniki Chemji . . . . .	10668	34					
Składki Członkowskie . . . . .	19905	45					
Wpisowe . . . . .	55	—					
Odczyty . . . . .	686	—					
Ofiary . . . . .	660	—					
% w P.K.O. . . . .	12	76					
Zwrot za użytkow. maszyny i telefonu	182	—					
Nadwyżka z r. 1934 . . . . .	2574	50		34744	05		
Niedobór r. 1935 . . . . .				658	94		
				35402	99		
Roczniki Chemji . . . . .						20591	42
Składki, zestawione oddziałom . . . . .						2136	70
Koszta ogólne . . . . .						2298	99
Administracja . . . . .						2785	50
Przemysł Chemiczny (odliczono od składek) . . . . .						6498	15
Odczyty . . . . .						380	67
Ofiary . . . . .						500	—
% opłacony od zastawu akcyj						211	56
						35402	99
				35402	99		

X



## III.

## Sprawozdania

## z posiedzeń naukowych Towarzystwa.

Posiedzenie 248, dn. 6 lutego 1936 r.

423. Dr. B. Hepner i inż. S. Fajersztejn. O hydrazynowych odpowiednikach kwasu barbiturowego i moczowego.

424. Dr. K. Drewski. Spektrograficzna analiza ilościowa duraluminum.

Posiedzenie 249, dn. 20 lutego 1936 r.

425. Prof. Dr. D. Balarew (Sofja). Die Ursachen der Inhomogenität eines Realkristallsystems. (Przyczyny niejednorodności realnego układu krystalicznego).

Posiedzenie 250, dn. 27 lutego 1926 r. Sekcja Przemysłowa Polskiego Tow. Chemicznego.

426. Inż. Czesław Kłobukowski. Odgazowanie i zgazowanie węgla kamiennego. Zastowanie gazu.

427. Inż. Jerzy Chodakowski. Produkty węgla kamiennego.

427. Inż. Jan Krzyżkiewicz: Gospodarcze znaczenie procesów zgazowania i odgazowania węgla kamiennego.

Posiedzenie 251, dn. 5 marca 1936 r.

429. Prof. dr. Wolfgang Pauli (Wiedeń, Uniwersytet). Über reinste Kolloide und den Zusammenhang von elektrochemisch-konstitutivem mit kolloidem Verhalten.

Posiedzenie 252, dn. 12 marca 1936 r. Sekcja Analityczna Polskiego Tow. Chemicznego.

430. Dr. K. Drewski. Metoda potencjometryczna i jej zastosowanie w analizie technicznej.

Posiedzenie 253, dn. 29 marca 1936 r.

431. Prof. Dr. Fierz-David (Zürich, Politechnika). Über die Grundlagen der Farbstoffindustrie.

Posiedzenie 254, dn. 7 maja 1936 r.

432. Dr. Witold Zacharewicz i p. Szymon Szyszman. O selenkach kamfenu i pinenu.

433. Dr. Karol Drewski. Elektrochemiczny wykrywacz gazów palnych.

Posiedzenie 255, dn. 14 maja 1936 r. Sekcja Przemysłowa Polskiego Tow. Chemicznego.

434. Prof. K. Smoleński i inż. W. Szukiewicz. O kauczuku syntetycznym.

Posiedzenie 256, dn. 28 maja 1936 r. Sekcja Przemysłowa Polskiego Tow. Chemicznego.

435. Prof. Tadeusz Kuczyński (Politechnika Lwowska). Problemy przemysłowe w Stanach Zjednoczonych A. P.

## IV.

## Sprawozdanie

## z działalności Oddziału Krakowsko-Śląskiego za rok 1935.

W skład Zarządu Oddziału wchodził: prof. K. Dziewoński — przewodniczący, dyr. J. Dollński i prof. B. Kamiński — vice przewodniczący, dr. J. Moszew — sekretarz, dr. J. Mayer (później dr. Wł. Kahl) — skarbnik oraz inż. J. Czaplicka, dr. E. Kurzyniec, dr. J. Robel, prof. F. Rogoziński,



prof. A. Skąpski i prof. W. Staronka — członkowie Zarządu. Komisję Rewizyjną stanowili — prof. J. Kozak i inż. E. Mianowski.

Oddział liczy 54 członków.

Odbyło 7 posiedzeń naukowych, na których ogłoszono nast. referaty:

**Posiedzenie 78**, dn. 18 lutego 1935 r.

85. Prof. A. Skąpski. O formułowaniu stałej równowagi w roztworach.

**Posiedzenie 79**, dnia 25 maja 1935 r.

86. Prof. Wł. Łoskiewicz. Metaloznawstwo i jego zastosowanie.

**Posiedzenie 80**, dnia 28 maja 1935 r.

87. Mgr. E. Chyżewski. Poglądy teoretyczne na mechanizm korozji.

**Posiedzenie 81**, dn. 17 czerwca 1935 r.

88. Mgr. E. Chyżewski. Metody walki z korozją.

**Posiedzenie 82**, dn. 25 listopada 1935 r.

89. Prof. A. Krupkowski. Korozja tlenowa w wysokich temperaturach.

**Posiedzenie 83**, dnia 2 grudnia 1935 r.

90. Prof. A. Skąpski. Radioaktywność spontaniczna i sztucznie wywołana.

**Posiedzenie 84**, dn. 9 grudnia 1935 r.

91. Prof. W. Staronka. Automat ostrzegawczy przed tlenkiem węgla.

92. „ „ Nowy przyrząd do demonstracji wykładowej przewodnictwa elektrolitów.

### Sprawozdanie

#### z działalności Oddziału Lwowskiego za rok 1935.

W skład Zarządu Oddziału wchodził: prof. W. Jakób — przewodniczący, prof. A. Dorabialska — wiceprzewodniczący, dr. St. Moliński, — sekretarz, dr. W. Czarnodola — skarbnik, prof. R. Małachowski, inż. D. Wandycz, doc. W. Trzebiatowski — członkowie Zarządu.

Komisję Rewizyjną stanowili: prof. A. Josz, dr. J. Poratyński, doc. W. Kemula.

Oddział liczy 102 członków.

W ciągu roku sprawozdawczego odbyło się 8 posiedzeń naukowych, na których ogłoszono 9 referatów.

**Posiedzenie 81**, dn. 21 stycznia 1935 r.

115. Prof. J. Parnas. O mechanizmie glukolizy i wymiany związków fosforowych w mięśniu.

**Posiedzenie 82**, dn. 11 marca 1935 r.

116. Inż. J. Sreda. Studium analityczne procesu rafinacyjnego olejów mineralnych.

**Posiedzenie 83**, dn. 29 kwietnia 1935 r.

117. Prof. W. Świętoślawski. Z badań nad oczyszczaniem i oznaczaniem stopnia czystości substancyj.

**Posiedzenie 84**, dn. 27 maja 1935.

118. Doc. E. Płazek. Z badań nad 3-aminopirydyną.

119. Doc. W. Kemula. O destylacji analitycznej według W. J. Podbielniaka.

**Posiedzenie 85**, dn. 14 października 1935 r.

120. Doc. W. Trzebiatowski. O mechanizmie elektrolitycznego wydzielania i rozpuszczania metali.

**Posiedzenie 86**, dn. 28 października 1935 r.

121. Inż. W. Romer. Aktualne zagadnienia fotografii na tle kongresu paryskiego w lipcu 1935 r.



**Posiedzenie 87**, dn. 18 listopada 1935 r.

122. Prof. E. Sucharda. Synteza 6- i 8-chloro i 6- i 8-oksypochodnych chinoliny oraz pewnej reakcji ubocznej syntezy Skraupa.

**Posiedzenie 88**, dn. 2 grudnia 1935 r.

123. Dr. Z. Jerzmanowska-Sienkiewiczowa O kondensacji estrów kwasów nienasyconych z mocznikiem.

Poza tem w dniu 20 maja Oddział zorganizował wspólnie z Lwowskim Towarzystwem Naukowym i Lwowskim Oddziałem Tow. Przyrodników im. Kopernika uroczyste posiedzenie, poświęcone pamięci prof. St. Tołłoczeki.

Z inicjatywy Zarządu Oddziału odbyły się 2 posiedzenia kierowników lwowskich pracowni chemicznych.

Zarząd Oddziału udzielił 2 subwencji po 50 zł. Kołom Chemików, Studentów U.J.K. i studentów P. L. na powiększenie bibliotek.

### Sprawozdanie

#### z działalności Oddziału Łódzkiego za rok 1935.

W skład Zarządu Oddziału w 1935 r. wchodził: dyr. dr. H. Broniatowski—przewodniczący, dr. A. Goldsobel i inż. B. Gabler—vice przewodniczący, inż. J. Meissner—sekretarz, inż. S. Łaszkiwicz—skarbnik, dyr. dr. M. Królikowski—przewodniczący komisji odczytowej.

Oddział liczy 74 członków. Odbyło się 9 posiedzeń naukowych, na których ogłoszono nast. referaty.

**Posiedzenie 227**, 18 stycznia 1935 r.

241. Inż. T. Zamoyski. Zagadnienia samodzielności gospodarczej Polski.

**Posiedzenie 228**, 4 lutego 1935 r.

242. Inż. S. Grossberg. Przemysł tłuszczowy w Polsce.

**Posiedzenie 229**, 11 marca 1935 r.

243. Dr. S. Piżoń. O barwnikach i produktach farmaceutycznych pochodnych chinoliny z uwzględnieniem nowych syntez.

**Posiedzenie 230**,

244. Dr. M. Królikowski. Barwniki farmaceutyczne.

**Posiedzenie 231**, 28 kwietnia 1935 r.

245. Dr. A. Goldsobel. Jak z atomów powstaje cząsteczka.

**Posiedzenie 232**, 3 czerwca 1935 r.

246. Dr. H. Broniatowski. Nowości w fabrykacji barwników.

**Posiedzenie 233**, 23 września 1935 r.

247. Dr. S. Pochwalski. Syntetyczne masy plastyczne.

**Posiedzenie 234**, 13 grudnia 1935 r.

248. Inż. Cz. Kalata. Tworzywa do budowy aparatów i maszyn w przemyśle chemicznym.

**Posiedzenie 235**, 13 stycznia 1936 r.

249. Dr. M. Królikowski. Postępy w barwnikarstwie w ostatnich latach.

### Sprawozdanie

#### z działalności Oddziału Poznańskiego za rok 1935.

W skład Zarządu Oddziału wchodził: prof. K. Hrynakowski—przewodniczący, prof. J. Flatau—do 23/V i inż. E. Owsiński od 23/V—vice-przewodniczący, dr. F. Adamanis—sekretarz, dr. F. Modrzejewski do 20/XI i dr. K. Duczek od 20/XI—skarbnik, dr. J. Wiertelak—bibliotekarz, dyr. inż. E. Owsiński, dyr. inż. M. Szniolis, inż. W. Nowacki—członkowie Zarządu. Komisję Rewizyjną stanowili: prof. A. Krause i dr. K. Cellchowski.



Oddział liczył 47 członków. Odbyto 8 posiedzeń naukowych, na których wygłoszono 10 referatów:

- Posiedzenie 110**, 18 stycznia 1935 r.
164. Dr. F. Adamanis. Powstawanie perytektyków w układach trójskładnikowych.  
**Posiedzenie 111**, 11 lutego 1935 r.
165. Prof. K. H. Meyer. Über Gestalt, Formänderungen der Moleküle hochpolymerer Naturstoffe.  
**Posiedzenie 112**, 1 marca 1935 r.
166. Prof. J. Flatau. O najnowszych zdobyczach przemysłu chemicznego w ostatnim 10-cioleciu.  
**Posiedzenie 113**, 31 maja 1935 r.
167. Prof. K. Hrynakowski. Ś. p. prof. Stanisław Tolłoczko, jego żywot i dzieła.
168. Dr. F. Modrzejewski. Granice dokładności przy zastosowaniu analizy konduktometrycznej do słabych zasad i kwasów.  
**Posiedzenie 114**, 14 czerwca 1935 r.
169. Mgr. W. Nowatke. Otrzymywanie membran kolodjonowych, ich własności fizyczne i przenikalność.  
**Posiedzenie 115**, 25 października 1935 r.
170. Prof. J. Suszko. O niektórych produktach odbudowy sterynu w związku z tworzeniem się raka.  
**Posiedzenie 116**, 22 listopada 1935 r.
171. Mgr. A. Żochowski. Asocjacja niektórych wyższych kwasów tłuszczowych na podstawie polaryzacji dielektrycznej.
172. Prof. K. Hrynakowski. W sprawie teorii krystalizacji.  
**Posiedzenie 117**, 13 grudnia 1935 r.
173. Mgr. L. Ślebodziński. O układach: woda — tlenek koloidalny.  
W roku sprawozdawczym Oddział ufundował jednorazową nagrodę 100 zł. na najlepszą pracę z dziedziny chemii, wykonaną w pracowniach naukowych Uniwersytetu.

### Sprawozdanie

#### z działalności Oddziału Wileńskiego za rok 1935.

W skład Zarządu Oddziału wchodził: prof. E. Bekler — przewodniczący, dr. A. Basłński — vice przewodniczący, mgr. L. Fillpczak — sekretarz, mgr. Sz. Szyszman — skarbnik. Referentami naukowymi byli: dr. A. Basłński i dr. L. Kamieński. Komisję Rewizyjną stanowili: prof. Karaffa-Korbutt, dr. E. Michalski.

Oddział liczył 25 członków. Odbyto 4 posiedzenia naukowe, na których wygłoszono nast. referaty:

- Posiedzenie 44**, dnia 28 maja 1935 r.
46. Mgr. W. Hermanowicz. O moderatorach alkalicznych  $pH = 8 - 10$ .  
**Posiedzenie 45**, dnia 14 czerwca 1935 r.
47. Dr. L. Kamieński. O nowych N-glukozydach dwucukrów.  
**Posiedzenie 46**, dnia 23 października 1935 r.
48. Dr. E. Michalski. O potencjometrycznym miareczkowaniu fosforanów.  
**Posiedzenie 47**, dnia 11 grudnia 1935 r.
49. Mgr. W. Hermanowicz. Technika oznaczania  $p_H$  zapomocą elektrody antymonowej.

Na posiedzeniu Zarządu 26 czerwca 1935 r. uchwalono przekazać na ręce p. Rektora U. S. B. kwotę 200 zł. z funduszów Oddziału na rzecz uczczenia w Wilnie pamięci Marszałka J. Piłsudskiego.

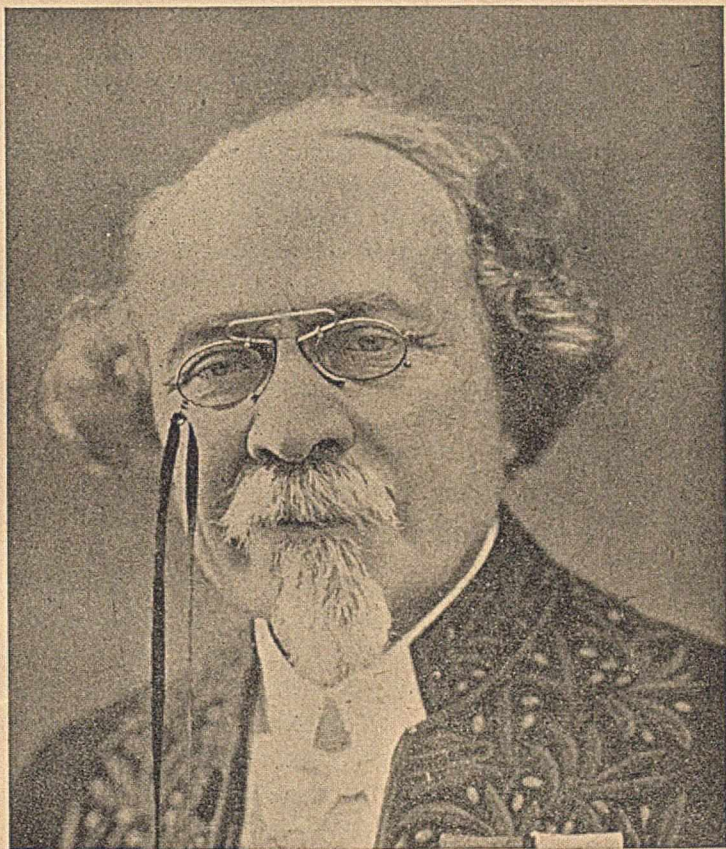


J. ZAWADZKI

## Camille Matignon. Wspomnienie pośmiertne\*).

A la mémoire de Camille Matignon.

(Otrzymano 2.IV.1936).



*Camille Matignon*  
(1867 — 1934).

Na krótko przed pierwszym po wojnie światowej Kongresem Międzynarodowym w Madrycie odszedł na zawsze jeden z tych, co kongres ten uświetnić mieli, wybitny przedstawiciel Francji — Camille Mati-

\*) Wygłoszone dn. 21.XI.1935 r. na uroczystym posiedzeniu Polskiego Tow. Chemicznego, poświęconem pamięci zmarłych Członków Honorowych Towarzystwa.



gnon. W zmarłym straciła Francja jednego z najbardziej żywych i czynnych przedstawicieli wiedzy chemicznej, świat zaś chemiczny polski szczerego przyjaciela.

Camille Matignon urodził się dn. 3 stycznia 1867 r. w wiosce Saint-Maurice-aux-Riches-Hommes, departamencie Yonne. Nauki pobierał początkowo w Troyes, potem w Lycée Condorcet w Paryżu; w r. 1886 wstąpił do Ecole Normale Supérieure, którą ukończył w r. 1899 jako agrégé nauk fizycznych, otrzymując w tym samym czasie licencjat nauk matematycznych i fizycznych w Sorbonie.

Powołany w r. 1889 przez Berthelota do Collège de France w charakterze asystenta, opracował tam i obronił w r. 1892 swą rozprawę doktorską o ureidach.

W r. 1893 otrzymał nominację na maître de conférences na Wydziale Nauk w Lille. W Lille pozostawał do r. 1898, przytem niezależnie od obowiązków na Wydziale Nauk, objął w r. 1897 stanowisko profesora bielenia, farbiarstwa i apretury w t. zw. Północnym Instytucie Przemysłowym. W r. 1898 powrócił do Paryża, obejmując stanowisko wykładowcy w Sorbonie i zastępując Berthelota w jego wykładach w Collège de France.

W r. 1908 objął katedrę chemji nieorganicznej w Collège de France jako następcą Le Chateliera, powołanego do Sorbony. W r. 1926 został wybrany na członka Akademji Nauk.

Matignon rozpoczął pracę badawczą w laboratorjum Berthelota w r. 1889. Już w roku następnym ogłosił wspólnie z Berthelotem w C. r. i Annales de Chimie et de Physique 3 prace termochemiczne, wśród nich 2 poświęcone związkom organicznym, zawierającym siarkę. Od tego czasu aż do śmierci prowadzi ożywioną działalność naukową, której owocem jest około 250 prac, ogłoszonych drukiem. Za prace swe otrzymuje szereg nagród.

Matignon bierze żywy udział w życiu organizacyjnym chemików francuskich, organizuje w r. 1916 wspólnie z Kestnerem Towarzystwo Chemji Przemysłowej i zostaje redaktorem naczelnym organu towarzystwa „Chimie et Industrie“. Przez lat 17 pisuje w każdym zeszycie świetne artykuły wstępne, poświęcone zagadnieniom dnia w nauce i przemyśle. W różnych okresach czasu pełni obowiązki wiceprezesa Société de Chimie Industrielle, prezesa Federacji Narodowej Towarzystw Chemicznych Francuskich, prezesa Konfederacji Towarzystw Naukowych, członka Zarządu Maison de la Chimie, na dwa lata przed śmiercią obejmuje prezesurę Francuskiego Towarzystwa Chemicznego.

Działalność organizacyjna i społeczna Matignona nie ogranicza się do terenu chemicznego, przez szereg lat był on członkiem, a w r. 1933 przewodniczącym rady higieny departamentu Sekwany; żywo inte-



resował się archeologią, przewodniczył towarzystwu archeologicznemu w swych stronach rodzinnych; śmierć zaskoczyła go na posiedzeniu w Collège de France w chwili, gdy zakończył gorące przemówienie w sprawie kandydata na katedrę archeologii pod nazwą Histoire et Antiquités Nationales.

Zakres tematów, które zajmowały Matignona w okresie 44-letniej pracy naukowej, jest tak rozległy, że z konieczności muszę się ograniczyć do krótkiej wzmianki o rzeczach najważniejszych.

Pierwsze prace Matignona, wykonane w laboratorium Berthelota, należą do zakresu termochemii, związków organicznych. Matignon doskonale opanował technikę pomiarów ciepła spalania w bombie kalorymetrycznej, zaproponowanej do tego celu przez Berthelota na kilka lat przedtem, i przeprowadził systematyczne studia nad ciepłem spalania różnych związków.

Oznaczył on w bombie ciepło spalania gazów takich, jak  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_2H_4$ , propan, propylen, acetylen, allylen i t. d., dalej cieczy, jak alkohol etylowy, kwas mrówkowy i octowy, a więc substancyj podstawowych w chemii organicznej. Były to pomiary b. trudne, wymagające b. starannego przygotowania czystych gazów i wielkiej precyzji w wykonaniu pomiaru. Bomba kalorymetryczna nadaje się, jak wiadomo, najlepiej do pomiarów ciepła spalania ciał stałych, dla ciepła spalania gazów daje pewniejsze wyniki metoda Thomsena spalania w t. zw. palniku uniwersalnym; pomimo to pomiary Matignona zasługują na szczególną uwagę, jako wzór pracy precyzyjnej w granicach, na jakie pozwala przyrząd.

Na szczególną uwagę zasługuje również obszerna praca o ureidach, stanowiąca temat rozprawy doktorskiej Matignona. W biegu tej pracy Matignon musiał sporządzić około 70 substancyj, z pośród których około 20 udało mu się otrzymać po raz pierwszy, i wypracował nowe metody otrzymywania ciał znanych.

W pracy tej Matignon nie poprzestał na pomiarach ciepła spalania, rozpuszczania i zobojętniania substancyj badanych, lecz próbował wyprowadzić na podstawie znalezionych danych termochemicznych wnioski, dotyczące budowy tych związków i warunków przebiegu reakcyj chemicznych.

W badaniach swych zwrócił uwagę, że przez podstawienie wodoru, związanego z węglem, przez grupę  $CH_3$ , osiągamy zwiększenie ciepła spalania o 155—156 kal, natomiast, jeśli podstawimy wodór, związany z azotem, ciepło spalania zwiększa się o około 164 kal. Na podstawie tej obserwacji, potwierdzonej we wszystkich zbadanych przypadkach, Matignon mógł rozstrzygać w wypadkach spornych, w których nie było pewnych danych co do tego, który atom wodoru został podstawiony przez



grupę  $\text{CH}_3$ . W ten sposób wyjaśnił budowę etylomocznika i innych bardzo skomplikowanych związków.

Oznaczył ciepła spalania szeregu tego typu izomerów, jak np. paratoluidyna i metyloanilina i stwierdził zgodnie z wynikami pomiarów efektów cieplnych, że związek, w którym rodnik alkoholowy jest związany z azotem, jest bardziej trwały, niż jego izomer, w którym rodnik ten związany jest z węglem. Jest rzeczą możliwą zrealizowanie w odpowiednich warunkach przemiany tych izomerów.

Do bardzo ważnych prac, wykonanych przez Matignona, częściowo łącznie z Deligny, należą pomiary kalorymetryczne różnych związków azotowych, przedewszystkiem zaś materiałów wybuchowych. Pomiarom tym zawdzięczamy podstawowe dane do analizy termochemicznej związków azotowych; i w tej dziedzinie równoległe do pomiarów termochemicznych trzeba było prowadzić prace preparatywne.

Zbadano kwas azotowodorowy i niektóre jego sole, oznaczono ciepło zobojętniania hydrazyny i ciepło spalania hydrazyny, obliczono na podstawie pomiarów ciepła spalania ciepło tworzenia się najważniejszych nitrozwiązków alifatycznych i aromatycznych, oznaczono ciepło spalania dwufenyloaminy i dwufenylonitrozoaminy i t. p.

Już w pierwszym okresie pracy w laboratorium Berthelota Matignon opracował pod kierunkiem Berthelota metodę badania w bombie kalorymetrycznej związków organicznych, zawierających siarkę i chlor, i wykonał cały szereg pomiarów ciepła spalania takich związków.

W celu usunięcia trudności, związanych z niezupełnym spalaniem siarki na kwas siarkowy, Berthelot i Matignon opracowali metodę spalania pod ciśnieniem 25 atm. w obecności substancji organicznej, bogatej w wodór.

Trudności, związane z wydzielaniem chloru w przypadku spalania związków, zawierających chlor, Berthelot i Matignon usunęły, wprowadzając do bomby celem redukcji chloru kwas arsenawy.

Prace naukowe Matignona po opuszczeniu laboratorium Berthelota poszły w innych kierunkach. Pozostało mu jednak na zawsze przekonanie, że dane termochemiczne należą do najważniejszych stałych fizycznych, charakteryzujących substancje i procesy chemiczne. Zarówno w studjach nad własnościami związków metali rzadkich, również nad innymi ciałami, przez siebie badanymi, starał się oznaczyć przedewszystkiem wielkości cieplne, jak ciepło rozpuszczania, zobojętniania, ciepło reakcji i t. p. W pracach o charakterze technologicznym prowadził również często pomiary ciepła spalania (tak np. podczas wojny, gdy dawał się odczuć brak taniego paliwa, wspólnie z p. Marchal przeprowadził pomiary ciepła spalania skórek winogronowych celem zbadania możliwości spalania ich w generatorach).



Uczeń Berthelota, wprowadzony przezeń w świat badań naukowych, Matignon nie poddał się sugestji mistrza w dziedzinie poglądów na teorię powinowactwa chemicznego. Rozumiał on wielkie znaczenie pomiarów termochemicznych dla nauki o powinowactwie chemicznym, w pracach swych teoretycznych i badawczych z tej dziedziny poszedł jednak raczej drogą wskazaną przez Le Chateliera, drogą, która doprowadziła Nernsta do wypowiedzenia znanego teorematu, zwanego trzecią zasadą termodynamiki.

Matignon ogłosił kilka prac, omawiających zagadnienie przewidywania przebiegu reakcyj chemicznych w układach jednozmiennych, i na podstawie danych innych autorów i własnych prac doświadczalnych wprowadził regułę, nazwaną później przez Nernsta regułą Le Chateliera-Matignona.

Zgodnie z tą regułą w układach złożonych np. z faz stałych i gazowej, między ciepłem reakcji a temperaturą, w której prężność rozkładowa osiąga wartość 1 atmosfery, mamy zależność

$$T = \frac{Q}{32}$$

Uzupełnieniem i rozszerzeniem tej reguły jest znane równanie przybliżone Nernsta. Równanie Nernsta, a tembardziej równanie Matignona nie uwzględnia zależności ciepła reakcji od temperatury i może służyć przy przewidywaniu przebiegu dysocjacji jedynie do pierwszej orientacji, tem niemniej zasługą wielką Matignona jest, że w momencie, gdy ściśle przewidywanie warunków równowagi na podstawie danych termicznych nie było jeszcze możliwe, szukał z powodzeniem dróg rozwiązania.

Liczba 32 jest słuszną, oczywiście, tylko wtedy, gdy  $Q$  jest wielkością stałą; stanowi iloczyn stałej gazowej  $R$ , przez tę słynną stałą całkowania, od której poznania, jak to przewidywał Le Chatelier, zależy ustalenie zależności między stałą równowagi chemicznej, a efektem cieplnym reakcji.

Jeszcze przed rozpoczęciem prac, poświęconych zagadnieniom termochemicznym, Matignon przeprowadził w Collège de France serje podstawowych badań nad pierwiastkami rzadkimi.

Zapomocą bardzo prostej metody ogrzewania tlenków metali rzadkich z magnezem w atmosferze gazu, który chciano związać z pierwiastkiem rzadkim, stwierdził między innymi powstawanie azotków boru, ceru, lantanu, prazeodymu, neodymu i samaru oraz wodorków szeregu tych pierwiastków.

Wspólnie z Bourionem opracował kilka metod otrzymywania bezwodnych chlorków pierwiastków rzadkich, z których najważniejszą — metodę zastosowaną później również, np. do Si, Cr, Vd i innych, opartą na działaniu na tlenki mieszaniny  $Cl_2$  z  $S_2Cl_2$ .



Sporządzono chlorki szeregu pierwiastków rzadkich, zbadano działanie  $\text{NH}_3$  na chlorki samaru i neodymu, stwierdzono możliwość otrzymania związków dwuwartościowego samaru i dokonano szeregu innych ważnych spostrzeżeń w dziedzinie chemji pierwiastków rzadkich, jak również oznaczeń ich stałych fizycznych.

Czwarty bardzo ważny dział prac naukowych Matignona stanowią badania w dziedzinie związków azotowych i nawozów sztucznych.

Przed omówieniem tych prac należy jednak jeszcze choć w krótkości wymienić te najważniejsze tematy licznych badań Matignona, które nie dadzą się całkowicie zaliczyć do żadnej z grup omawianych. Należą tu studia nad acetylenkami sodu i warunkami ich powstawania; nad reakcją Goldschmidta i zastosowaniem aluminotermji; nad tworzeniem się związków sproszkowanego glinu z P, As, Sb, S i Se i rozkładem tych związków pod działaniem wody; nad działaniem kwasu solnego na metale wobec tlenu; nad otrzymywaniem stopów, a w nich zdefiniowanych związków, jak np. AlV; nad ciepłem właściwym stopów, bezwodnikiem wanaadowym i t. p. Dalej wymienić należy opracowanie metody otrzymywania węglika glinu, szereg prac nad berylem i jego związkami, nad otrzymywaniem technicznym magnezu; nad azotkiem glinu i lampą bezpłomienną; nad mechanizmem reakcyj katalitycznych, nad korozją ołowiu, szkłem laboratoryjnym; nad otrzymywaniem kwasu szczawowego; obszernie studia nad metodami otrzymywania węglowodorów nienasyconych i wiele innych prac.

W pracach swych Matignon stara się zawsze w miarę możliwości ustalić fizyko-chemiczne warunki przebiegu procesu, opierając się na wyprowadzonych przez siebie regułach, a później również na wnioskach, wpływających z twierdzenia Nernsta.

Wojna światowa i zagadnienia przemysłowe, związane z obroną kraju i podniesieniem jego stanu gospodarczego, skierowały uwagę Matignona na zagadnienia przemysłowe. Już poprzednio w związku ze swemi pracami w zakresie termodynamiki chemicznej rozumiał wielką doniosłość metody, zastosowanej przez Habera w pracy nad syntezą amonjaku i w dalszej swej działalności zarówno w swych badaniach doświadczalnych, jak i odczytach i referatach niestrudzenie wpał w szerokie koła przekonanie o doniosłości rozważań termodynamicznych przy opracowywaniu nowoczesnych metod pracy w przemyśle.

Prace z zakresu zastosowania chemji fizycznej do badania procesów technologicznych, przede wszystkim w dziedzinie związków azotowych i nawozów sztucznych, stanowią 4-tą wielką grupę w działalności naukowej Matignona.

Matignon zbadał warunki tworzenia się azotków cynku, manganu glinu i magnezu, własności azotku magnezu, szybkość łączenia się z magnezem tlenu i azotu; wypróbował głównie wspólnie z Fréjacques sze-



reg kontaktów do syntezy amonjaku, opracował metodę otrzymywania wodoru z gazu wodnego, analogiczną do stosowanej dziś powszechnie, przestudjował systematycznie zagadnienie otrzymywania siarczanu amonu, jak również zbadał warunki równowagi reakcji rozkładu gipsu pod działaniem węgla amonowego. Wspólnie z Fréjacques wykonał podstawową pracę nad otrzymywaniem mocznika z amonjaku i opracował projekt stosowanej w tym przypadku instalacji technicznej; studjował odporność stopów na działanie kwasów celem znalezienia materiałów odpowiednich dla nowych fabryk kwasu azotowego; zebrał wiele materiału doświadczalnego, niezbędnego dla dokładnego poznania procesów syntezy związków azotowych.

Prace nad związkami azotowymi Matignon rozpoczął już przed wojną światową; w okresie wojennym zajmował się w tej dziedzinie głównie zagadnieniami, związanymi z obroną państwa; po wojnie szczególną uwagę poświęcił nawozom sztucznym i racjonalnym metodom ich wytwarzania.

Zbadał warunki rozkładu saletry wapniowej; działanie pary wodnej na węglowodory celem otrzymywania wodoru; oznaczył ciepło tworzenia się fosforanów i poddał dokładnym studjom fosforan mocznika; opracował wraz z Kaszkarewem metodę jednoczesnego otrzymywania kwasu siarkowego i azotowego. Przestudjował z punktu widzenia technicznego i ekonomicznego zagadnienie otrzymywania kwasu fosforowego i nowych nawozów fosforowych; referatu na ten temat, zapowiedzianego na kongresie w Madrycie, nie mógł już niestety, wygłosić osobiście. Przedmiotem jego studjów były również nawozy potasowe.

Jest rzeczą niemożliwą dać w krótkim i z konieczności niepełnym obrazie działalności naukowej i technicznej Matignona należyte pojęcie o rozległości jego zainteresowań i wykazać, jak wiele zebrał on materiału doświadczalnego w różnych dziedzinach. Nazwisko Matignona spotyka stale każdy, zbierający literaturę do prac z zakresu termochemii i termodynamiki chemicznej, pierwiastków rzadkich, zastosowań chemii fizycznej do badań technologicznych, technologii nawozów sztucznych, paliwa i t. p.

Doskonały eksperymentator, obeznany gruntownie jako uczeń Berthelota z techniką pomiarów termochemicznych, świetnie, zapewne dzięki atmosferze stworzonej przez Le Chatelliera, rozumiejący znaczenie termodynamiki, a w związku z tem danych termochemicznych dla postępów wiedzy chemicznej, Matignon oznaczył bardzo wiele stałych fizycznych związków nieorganicznych, częstokroć po raz pierwszy przez siebie otrzymanych, zwracając przedewszystkiem uwagę na dane, potrzebne do obliczenia ciepła reakcyj chemicznych.



Jednakże nietylko zebranie nowych danych, charakteryzujących zjawiska chemiczne, i wzbogacenie tablic stałych fizyko-chemicznych w szereg nowych liczb, których większość do dziś zachowała swą wartość jest tem, co zapewnia *Matignoni* trwałe imię w historii nauki—położył on również wielkie zasługi w dziedzinie termodynamiki chemicznej, a mianowicie rozwoju idei, dotyczących jednego z najbardziej podstawowych zagadnień chemji współczesnej, zagadnienia powinowactwa chemicznego. Praca nad warunkami możliwości różnych reakcyj chemicznych, t.zw. reguła *Le Chateliera-Matignona*, była poważnym przyczynkiem na drodze do twierdzenia *Nernsta*, a zatem do poznania zależności między efektem cieplnym reakcji i stałą równowagi w danej temperaturze, co zgodnie z myślą *Le Chateliera* prowadzi do oznaczenia *à priori*, niezależnie od wszelkich danych doświadczalnych, warunków równowagi reakcji chemicznej.

Wielką zasługą *Matignona* w tej dziedzinie jest przede wszystkim zwrócenie uwagi na ważność zagadnienia i praca propagatorska, w której jego talent jasnego wykładowcy pozwolił osiągnąć znakomite wyniki.

Z pracami nad stosowaniem termodynamiki do badania warunków równowagi procesów chemicznych wiążą się ściśle zasługi *Matignona* w zakresie umiejętnego stosowania chemji fizycznej przy opracowywaniu procesów technologicznych. W okresie tryumfu rozważań teoretycznych w zastosowaniu do technologii po dokonaniu syntezy  $\text{NH}_3$  przez *Habera*, *Matignon* był jednym z tych, który w swych artykułach i odczytach w różnych krajach potrafił uplastyczyć znaczenie tego faktu i skierować uwagę technologów na umiejętne posilkowanie się zdobyczami chemji fizycznej.

*Matignon* był prawdziwym przyjacielem Polski. Już w r. 1922 na Kongresie Chemji Przemysłowej w Marsylii, w wykładzie na posiedzeniu plenarnem poświęcił wiele miejsca uzasadnieniu doniosłości przyłączenia Chorzowa do Polski. Jako członek Akademji Nauk w Paryżu chętnie referował prace chemików polskich, przedstawione Akademji; kilka razy przyjeżdżał do Polski i żywo interesował się sprawami naszymi. Na Zjeździe Chemików Polskich w Poznaniu wygłosił piękny, świetnie wypowiedziany odczyt p. t. „L'union du charbon et du pétrole, matières premières de l'industrie chimique“, w którym między innymi szczegółowo omówił zasługi chemików polskich w tej dziedzinie. Uczestniczył również w 3. Zjeździe Chemików Polskich we Lwowie, wygłaszając 2 referaty. Po powrocie do kraju z zachwytem mówił o Mościcach i młodych pracownikach fabryk polskich.

Zachowamy go w pamięci nietylko jako wybitnego uczonego, ale jako prawdziwego naszego przyjaciela.

---



*R é s u m é .*

Discours prononcé le 21.XI.1935 à l'occasion de la séance solennelle pour rendre hommage à la mémoire des Membres d'Honneur défunts de la Société Chimique de Pologne. Contient les données biographiques et un aperçu de l'oeuvre et du mérite scientifique de feu Camille Matignon.

---

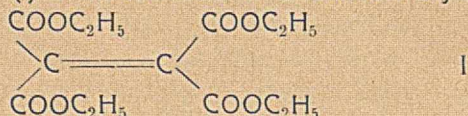


## O kondensacji estrów kwasów nienasyconych z mocznikiem. III. \*)

Sur la condensation des esters des acides non saturés avec l'urée. III.

(Otrzymano 2.IV.1936).

W dalszym ciągu studjów na powyższy temat przystąpiłam do zbadania przebiegu kondensacji, zachodzącej między etylenoczyterokarbonianem etylowym (I) a mocznikiem w obecności etylanu sodowego.



Etylenoczyterokarbonian, jak wskazuje podany wzór struktury, posiada w swym układzie ugrupowania, mogące w rozmaity sposób reagować w warunkach badanej kondensacji. Jednym takim ugrupowaniem jest dwukrotnie zawarta w drobinie estru reszta malonianowa  $=\text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ , której obecność kazałaby przewidywać, że w kondensacji utworzy się związek o podwójnym pierścieniu *barbiturowym*, t. zw. kwas dehydrohydurylowy<sup>1)</sup>). Z drugiej strony, z położenia wzajemnego grup estrowych i podwójnego wiązania etylenoczyterokarbonian podobny jest do estrów maleinowego i fumarowego; te zaś reagują z mocznikiem i etylanem sodowym w kierunku tworzenia się pochodnych *hydantoiny*<sup>2)</sup>). Wreszcie istniała możliwość, że efekt kondensacji wyrazi się poprostu w zamianie, całkowitej lub częściowej, grup estrowych na *ureidowe*, czy też *amidowe*, jak to zachodzi w przypadku estru cynamonowego<sup>3)</sup>).

Doświadczenia wykazały, że etylenoczyterokarbonian etylowy reaguje łatwo z mocznikiem w obecności etylanu sodowego. Jako produkt tej reakcji wyodrębniłam, z wydajnością ok. 20% na wagę użytego estru, krystaliczną substancję o typowych własnościach ureidów cyklowych. Związek rozpuszczał się jedynie we wrzącej wodzie, ujawniał charakter kwasowy i odznaczał się wysoką temperaturą rozkładu, zachodzącego bez uprzedniego topnienia.

Ustalenie składu ilościowego produktu syntezy nastęrczyło pewne trudności. Celem oczyszczenia substancję rozpuszczono w sodzie, strącono kwasem mineralnym i przekryształizowano z wrzącej wody. Zabiegi

\*) Il.: Roczniki Chem. 15, 510 (1935).



te dały makroskopowe, pięknie wykształcone kryształy o charakterystycznej postaci ukośnie ściętych pryzmatów. Mimo to, analizy takich preparatów nie pozwalały z pewnością rozstrzygnąć między dwoma wzorami  $C_{10}H_8O_8N_8$  i  $C_{10}H_{10}O_8N_8$ , bardzo bliskimi pod względem procentowej zawartości składników. Istniała zatem niepewność co do ilości atomów wodoru. Dopiero zastosowanie dodatkowego oczyszczania — przez krystalizującą z amonjakiem sól srebrową — pozwoliło otrzymać produkt, którego analiza zdecydowała już na korzyść wzoru uboższego w wodór  $C_{10}H_8O_8N_8$ .

Oznaczenie ciężaru drobinowego otrzymanej substancji, konieczne dla ostatecznego sformułowania wzoru elementarnego, nie mogło być wykonane dla braku odpowiedniego rozpuszczalnika. Jednak z analizy już było widoczne, że produkt syntezy nie jest w każdym razie kwasem dehydrohydurylowym, gdyż ten posiada zupełnie inny wzór  $C_8H_4O_6N_2$ . Uderzało zato podobieństwo w składzie mego produktu z czteroureidem etylenoczerokarbonowym  $C_{10}H_{12}O_8N_8$ , wyrażające się w jednakowym stosunku atomów węgla, tlenu i azotu, przy znacznie mniejszej zawartości wodoru. W świetle analizy można było przypuszczać, że produkt syntezy powstaje w ten sposób, że tworzący się początkowo czteroureid zamienia się następnie z utratą czterech wodorów w związek  $C_{10}H_8O_8N_8$ . Niezrozumiałem było coprawda, co mogłoby spowodować takie odwodornienie czy też utlenienie w warunkach wykonanej syntezy.

Celem dalszego wyjaśnienia sprawy poddałam otrzymany związek różnym reakcjom odbudowy. Próby początkowe były bezskuteczne; przemiany takie, jak utlenianie nadmanganianem i działanie kwasów mineralnych nie dały mi żadnych konkretnych wskazań. Po poddaniu związku hydrolizie alkalicznej wyodrębniłam wprawdzie pewien związek, którego skład wskazywał na to, że zaszło przyłączenie wody w stosunku czterech  $H_2O$  na drobinę  $C_{10}H_8O_8N_8$ ; fakt ten jednak niewiele znaczył, ponieważ dalsza odbudowa produktu hydrolizy się nie powiodła.

Rozstrzygnięcie budowy uzyskałam dopiero wtedy, gdy poddałam produkt syntezy działaniu bezwodnika octowego i pirydyny. W reakcji tej powstała pochodna acetylowa, odznaczająca się dobrą rozpuszczalnością w odczynnikach organicznych, można więc było tutaj wykonać nietylko analizę ilościową, lecz również oznaczenie ciężaru drobinowego. Pomiar skuteczniejszy metodą Rasta dał wynik niespodziewany, bowiem ustalił dla pochodnej acetylowej wzór  $C_5H_2O_4N_4$   $(COCH_3)_2$ , a temsamem dla badanego związku wzór  $C_5H_4O_4N_4$ , a więc dwa razy mniejszy od przyjętego początkowo.

Nietrudno było teraz ustalić budowę związku. Okazało się, że jest to *spirohydantoina* (II). Związek ten otrzymał po raz pierwszy Biltz<sup>4)</sup> w toku badań nad pochodnymi kwasu moczowego. W pracy swej Biltz







Zakładam więc dla syntezy spirohydantoiny taki sam mechanizm, jaki udowodniłam dla analogicznej kondensacji estrów maleinowego i fumarowego. Różnica polega jedynie na tem, że tutaj potrzebne jest powtórzenie obu przemian, składających się razem na zamknięcie pierścienia hydantoinowego. Mamy więc w reakcjach *a*) i *c*), jako przygotowanie właściwej syntezy, kolejną zamianę dwu grup estrowych na ureidowe. Następnie, pod wpływem etylanu sodowego, w reakcjach *b*) i *d*) zachodzi drogą przyłączenia własnych reszt ureidowych zamknięcie najpierw jednego, a potem drugiego pierścienia. Przyłączeniu owych reszt towarzyszy każdorazowo przesunięcie się wiązania i wędrówka atomu wodoru do sąsiedniego węgla; w ten sposób znikają kolejno oba składniki wiązania etylenowego i w rezultacie następuje rozpad drobiny, a jednocześnie odwodornienie tej połowy, która zamienia się w spirohydantoinę. Schemat tłumaczy zatem w prosty sposób wszystkie osobliwości syntezy, o których była poprzednio mowa.

Przyjęty mechanizm reakcji udało mi się potwierdzić przez wyodrębnienie pośredniego produktu syntezy, a mianowicie hydantoino-etanotrójkarbonianu etylowego o wzorze IV. Związek ten powstaje, gdy do kondensacji użyć jednego mola mocznika. Jest to substancja krystaliczna o temp. topn. 133° i składzie  $C_{13}H_{18}O_8N_2$ ; hydrolizowana kwasami daje kwas hydantoino-5-octowy. Przemiana ta ustala budowę związku IV, bowiem izomeryczny ureid byłby musiał w tych warunkach zmydlania dać kwas fumarowy.

Ważne jest to, że ester IV poddany dalszej kondensacji z mocznikiem daje spirohydantoinę. Można więc uważać za udowodnione, że ester ten pośredniczy w syntezie spirohydantoiny. Niema w tem zresztą nic dziwnego wobec faktu, że układ hydantoinowy tworzy się łatwo w obecności grup estrowych w pozycji  $\alpha$  do podwójnego wiązania, tutaj zaś współdziałają aż trzy takie grupy.

Dla udowodnienia końcowego stadium syntezy, w którym następuje rozpad drobiny, było pożądane wykrycie drugiego fragmentu, będącego akceptorem wodoru. Z punktu widzenia interpretacji mechanizmu syntezy jest rzeczą nieistotną, czy będzie to malonian etylowy, jak dla prostoty przyjęto w schemacie, czy też która z jego pochodnych ureidowych, a więc ureid malonowy lub kwas barbiturowy. Żadnego z tych związków nie udało mi się wykryć, więc przypuszczam, że drugi składnik ulega w warunkach kondensacji jakiejś dalszej przemianie.

Warto zauważyć, że reakcja *d*) rozpadu drobiny ma swój odpowiednik w rozpadzie estrów wielokarbonowych w obecności etylanu sodowego<sup>5)</sup>.

Podana w pracy niniejszej synteza spirohydantoiny, w związku z opracowanym poprzednio przepisem otrzymywania etylenoczyterokarbo-



nianu etylowego<sup>6)</sup>), może być polecona jako metoda preparatywna, nadająca się do wyodrębniania spirohydantoiny w większych ilościach. Z 100 g estru otrzymuje się w jednej operacji przeciętnie 15—16 g spirohydantoiny krystalicznej w stanie czystym.

### CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA.

#### *Spirohydantoina (I).*

W kolbie okrągłodennej z szeroką szyją poj. 2 l, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, przyrządza się roztwór etylanu sodowego z 40 g (5,5 g-at.) sodu w 800 cm<sup>3</sup> abs. alkoholu. Do tego roztworu dodaje się 100 g (5,2 moli) mocznika i ogrzewa do wrzenia. Gdy mocznik jest rozpuszczony, do gorącego jeszcze roztworu wrzuca się od razu 100 g (1 mol) etylenoczworokarbonianu etylowego t. t. 55—56°, i po energicznym wymieszaniu ogrzewa się dalej do wrzenia. Ester topi się i reaguje z wydzieleniem ciepła; ciecz pieni się i mętnieje szybko, po kilku minutach powstaje osad, którego ilość wzrasta stopniowo. Po 30 min. wrzenia ochładza się zawartość kolby i odsącza utworzony osad przez lejek Schotta pod zmniejszonym ciśnieniem i następnie przemywa się alkoholem. Można zrezygnować z przemywania, jeśli osad jest wyjątkowo trudny do sączenia, co się niekiedy zdarza. Otrzymany osad soli jest hygroskopijny, dlatego trzyma się go dla odsiąknięcia tylko krótki czas na talerzu, potem suszy w eksyktorze w próżni. Wydajność produktu w tych warunkach wynosi 150—160 g.

Suchy produkt rozpuszcza się w 500 cm<sup>3</sup> lodowatej wody i zadaje się, ziębiąc w lodzie i wstrząsając, 600 cm<sup>3</sup> 20%-wego HCl. Podczas dodawania kwasu wydziela się CO<sub>2</sub>, a po osiągnięciu silnie kwaśnego odczynu zaczyna się wytrącać krystaliczny osad surowej spirohydantoiny.

Czasami trzeba wywołać krystalizację przez potarcie. Krystaliczna spirohydantoina wypada z roztworu powoli, zostawia się więc ją z płynem na 24 godziny w temp. pokojowej; potem kryształy odsącza się i myje parokrotnie wodą, wreszcie suszy.

Z 100 g estru otrzymywałam stale od 21 do 23 g surowej spirohydantoiny, co stanowi 36—39% wyd. teoret. przy założeniu, że drobina tego związku powstaje z drobin estru,

Celem oczyszczenia rozpuszcza się surowy produkt w sodzie, biorąc na 1 g 15 cm<sup>3</sup> 10%-wego Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Przesączony roztwór zakwasza się silnie stęż. HCl w ilości ok. 5 cm<sup>3</sup> na 1 g. Wytrącony, teraz już ładnie krystaliczny osad, po odsączeniu i przemyciu, rozpuszcza się w stukrotnej ilości wody, gotuje z węglem kostnym i sączy na gorąco. Z przesączu wypadają wolno lśniące kryształy spirohydantoiny. Oczyszczonego w ten sposób związku otrzymuje się z 100 g estru 15—16 g (26—28% wyd. teor.).



Spirohydantoina rozkłada się w temp. pow. 300°, nie topiąc się. Rozpuszcza się w stanie czystym w 150-krotnej ilości wrzącej wody; w organicznych cieczach jest nierozpuszczalna. Krystalizuje w skośnobocznych wydłużonych pryzmatach, silnie załamujących światło, długości do kilku mm.

Analizy produktu oczyszczonego w sposób opisany dały wyniki, które podaję w zestawieniu z analizami Biltza<sup>4)</sup>.

	Obl. dla $C_5H_4O_4N_4$	Znaleziono	Biltz
C	32,60	32,54 , 32,69	32,3 , 32,6 , 33,2
H	2,19	2,72 , 2,51	2,6 , 2,5 , 2,6
N	30,43	30,38 , 30,78	30,3 , 30,4 , 30,4

W stanie szczególnie czystym można otrzymać spirohydantoinę stosując następujące operacje.

1,0 g związku przekrystalizowanego z wody i sproszkowanego rozpuszcza się w zlewce 100 cm<sup>3</sup> w 15 cm<sup>3</sup> 2,5%-wego NH<sub>3</sub> i dodaje się roztwór 3,5 g AgNO<sub>3</sub> w 40 cm<sup>3</sup> wody. Utworzony osad rozpuszcza się, nie odsączając, przez dodanie około 20 cm<sup>3</sup> stęż. NH<sub>3</sub> i ogrzanie cieczy na łaźni wodnej. Po oziębieniu wydziela się sól dwusrebrowa, krystalizująca z dwiema drobinami amonjaku. Szkliste grube graniastosłupy, pojedyncze lub zrosłe w gwiazdy i krzyże. Po odsączeniu, przemyciu wodą i wysuszeniu otrzymuje się 2,0 g soli (84% wyd. teor.).

*Analiza:* 0,1884, 0,2155 g subst.: 0,0939, 0,1080 g Ag. 0,0862 g subst.: 15,4 cm<sup>3</sup> N (25°, 730 mm).

$C_5H_2O_4N_4Ag_2$ . 2 NH<sub>3</sub>: Obl. Ag 49,98%; N 19,45%. Znal. Ag 49,84%, 50,11%, N 19,55%.

1,4 g soli zadano 15 cm<sup>3</sup> 10%-wego HNO<sub>3</sub>, dolano 30 cm<sup>3</sup> wody i ogrzano do wrzenia. Z klarownego roztworu po oziębieniu wypadło 0,37 g spirohydantoiny, którą przekrystalizowano dwukrotnie z wrzącej wody. Wydajność 0,32 g bardzo regularnych pryzmatycznych kryształów.

*Analiza:* 1) 5,249, 5,084 mg subst.: 6,250, 6,065 mg CO<sub>2</sub> i 1,120, 1,040 mg H<sub>2</sub>O. 1,752 mg subst.: 0,475 cm<sup>3</sup> N (25°, 753 mm).

$C_5H_4O_4N_4$ . Obl. C 32,60%; H 2,19%; N 30,43%. Znal. C 32,49%, 32,55%; H 2,39%, 2,29%; N 30,77%.

Jednosrebrowa sól powstaje, jeżeli 0,5 g spirohydantoiny rozpuścić w 7,5 cm<sup>3</sup> 2,5%-wego NH<sub>3</sub> i dodać 4,5 cm<sup>3</sup> 10%-wego AgNO<sub>3</sub>. Ogrzewa się do rozpuszczenia osadu i zostawia do krystalizacji. Płytki i wrzeczona, wyd. 0,62 g.

*Analiza:* 0,2894 g subst.; 0,1066 g Ag.

$C_5H_3O_4N_4Ag$ . Obl. Ag 37,09%. Znal. Ag 36,83%.

*Działanie stęż. KOH na spirohydantoinę.* — 6,0 g związku zadalam 60 cm<sup>3</sup> 20%-wego KOH, ogrzałam na łaźni wodnej przez 40 min. i oziębiłam w lodzie z solą. Wytworzoną sól potasową odsączyłam i przemyłam dobrze alkoholem i eterem. Wydajność 3,1 g. Sól rozpuściłam w 25 cm<sup>3</sup> wody i po oziębieniu zakwasiłam 5 cm<sup>3</sup> 20%-wego HCl. Wydzielił się osad krystaliczny w gruzelkowatych skupieniach. Odsączyłam go, przemyłam wodą i wysuszyłam na powietrzu, otrzymując 1,8 g związku, topiącego się



w temp. ok.  $160^{\circ}$  z rozkładem. Rozpuszcza się w sodzie i strąca kwasem mineralnym; ogrzewany z wodą do  $50^{\circ}$ , wydziela  $\text{CO}_2$ .

*Analiza:* 0,2146, 0,1992 g subst.: 0,2168, 0,2014 g  $\text{CO}_2$  i 0,0750, 0,0674 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0,1118 g subst.: 25,40  $\text{cm}^3$  N ( $23^{\circ}$ , 727 mm).

$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_6\text{N}_4$ . Obl. C. 27,27%, H 3,63%, N 25,45%. Znal. C 27,52%, 27,57%, H 3,91%, 3,79%; N 25,11%.

Wszystkie znalezione własności tej substancji zgadzają się z podanymi w literaturze dla kwasu uroksanowego; uzyskana wydajność wynosi 25% teorji.

*Badanie przesączów od kondensacji etylenoczyterokarbonianu z mocznikiem.* — 1. Przesącz alkoholowy po wydzielonej soli zubożyłono stęż. HCl i odparowano do małej objętości. W powstałym osadzie wykryto jedynie mocznik i NaCl, w oleistej niewielkiej pozostałości trochę etylenoczyterokarbonianu. 2. Przesącz wodny po strąceniu kwasem solnym spirohydantoiny odparowano w próżni do stałej wagi. Pozostała masa o konsystencji miodu, zawierająca kryształy. Badanie tego produktu nie wykazało obecności ani malonianu etylowego, ani kwasu barbiturowego. Kryształy były chlorkiem sodu, zaś olej złożoną mieszaniną, niedającą się oczyścić ani rozdzielić.

### *Dwuacetylo-spirohydantoina.*

3,0 g produktu kondensacji zadałam 30  $\text{cm}^3$  pirydyny i 30  $\text{cm}^3$  bezwodnika octowego i ogrzewałam 5 minut do wrzenia. Do bezbarwnego roztworu po ochłodzeniu dolałam 45  $\text{cm}^3$  10%-wego HCl i mieszaninę ekstrahowałam kilkakrotnie eterem. Eterowy wyciąg (300  $\text{cm}^3$ ), po wysuszeniu i oddestylowaniu rozpuszczalnika w próżni, pozostawił osad, który przekryształizowałam z prawie wrzącej wody. Kryształy o postaci oktaedrów; ilość 2,3 g. Ogrzewany w kapilarze związek w temp. ok.  $150^{\circ}$  pieniał się, poczem zastygał i topił się z rozkładem w  $240\text{--}241^{\circ}$ . Zawierał drobinę wody krystalizacyjnej, którą tracił w  $110^{\circ}$ . Rozpuszczał się bardzo dobrze w alkoholu; średnio w eterze; mało w benzenie i chloroformie; w wodzie na gorąco w stosunku 1 : 20, na zimno znacznie gorzej. Zadany sodą przechodził do roztworu z wydzieleniem  $\text{CC}_2$  i strącał się z powrotem po zakwaszeniu.

*Analiza:* a) Wodzian, 0,6134 g subst. straciło w  $110^{\circ}$  0,0394 g na wadze. 0,1924 g subst.: 34,00  $\text{cm}^3$  N ( $24^{\circ}$ , 736 mm).

$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_8\text{N}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  Obl. N 19,58%,  $\text{H}_2\text{O}$  6,30%. Znal. N 19,67%,  $\text{H}_2\text{O}$  6,42%.

b) Bezwodny związek. 0,1990, 0,1801, g subst.: 0,2937, 0,2678 g  $\text{CO}_2$  i 0,0573, 0,0521 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0,0070, 0,0074 g subst. w 0,0773, 0,0824 g kamfory:  $\Delta = 13,0, 12,75^{\circ}$ .

$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_8\text{N}_4$ . Obl. C 40,29%. H 3,01%, M 268,1. Znal. C 40,25%, 40,56%, H 3,22% 3,23%, M 278,6, 281,7.

Zarówno własności jak wyniki analizy związku odpowiadają całkowicie charakterystyce dwuacetylo-spirohydantoiny, otrzymanej przez Biltza.

### *Hydantoino-etanotrójkarbonian etylowy. (IV).*

Do roztworu etylanu sodowego, przyrządzonego z 2,2 g (1 g-at.) sodu i 80  $\text{cm}^3$  abs. alkoholu dodałam 6,3 g (1,1 mola) mocznika, ogrzałam do rozpuszczenia się i do gorącego roztworu wrzuciłam 30 g (1 mol)



etylenoczworokarbonianu etylowego. Powstał niewielki osad, którego ilość nie zwiększyła się zbyt podczas dalszego gotowania przez 30 minut. Po oziębieniu odsączyłam od 2,7 g osadu; został on odrzucony. Pozostały gęsty, mętny olej był rozrabiany z eterem, przyczem rozpuszczał się w znacznej części, wydzielając jednocześnie osad (A). Eterowy wyciąg (250 cm<sup>3</sup>) po zagęszczeniu do małej objętości dał kryształy w ilości 5,6 g, które były przemyte trochę eterem. Z A po traktowaniu wodą celem usunięcia mocznika pozostało 1,7 g. Połączyłam te osady i całość 7,3 g przekryształizowałam z eteru, rozpuszczając w 600 cm<sup>3</sup> i stężając roztwór dziesięciokrotnie. Otrzymałam 5,2 g związku IV o temp. topn. 129—131°. Z przesączów eterowych wyodrębniłam po destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem 6 g niezmienionego etylenoczworokarbonianu. Po odliczeniu odzyskanego estru wydajność związku IV wynosi 20,7% teorji.

Do analizy przekryształizowałam substancję z 70-krotnej ilości gorącej wody, otrzymując kryształy o wyglądzie płaskich długich igieł, temp. topn. 132—133°.

*Analiza:* 0,1477 g subst.: 0,2575 g CO<sub>2</sub> i 0,0739 g H<sub>2</sub>O. — 0,2277 g subst.: 17,40 cm<sup>3</sup> N (20°, 728 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>. Obl. C 47,26%; H 5,49% N 8,48%. Znal. C 47,55% H 5,59; N 8,53%.

Hydantoino-etanotrójkarbonian etylowy (IV) rozpuszcza się dobrze w alkoholu, średnio w eterze, mało w wodzie. Rozkłada roztwór sody z wydzieleniem CO<sub>2</sub>.

Budowę związku ustala przebieg hydrolizy kwasem solnym. 0,5 g substancji ogrzewałam do wrzenia z 10 cm<sup>3</sup> 10%-wego HCl. Po tym czasie ustało wydzielanie się CO<sub>2</sub>; ciecz odparowana pozostawiła 0,45 g osadu, który po przemyciu i przekryształizowaniu z wody dał 0,1 g kwasu hydantoino-5-octowego, zidentyfikowanego na podstawie temp. rozkładu 213° i charakterystycznego wyglądu kryształów o postaci wieka trumny.

Związek IV, poddany działaniu mocznika i etylanu sodowego, daje spirohydantoinę. Kondensację tę wykonałam z 1,5 g związku IV dokładnie tak samo, jak kondensację etylenoczworokarbonianu, biorąc mocznik i etylan sodowy w stosunku czterech moli na jeden mol zw. IV. Po dalszej, takiej samej co tam, przeróbce otrzymałam w rezultacie 0,15 g spirohydantoiny, już oczyszczonej przez sodę i przekryształizowanej z wody. Sprawdzeniem identyczności było zachowanie się podczas ogrzewania, rozpuszczalność, a przede wszystkim nader charakterystyczna postać kryształów. Wydajność spirohydantoiny w tej reakcji wyniosła 17,2% teorji.

Panu Profesorowi Romanowi Małachowskiemu zawdzięczam wiele rad i sugestji, dotyczących wyjaśnienia charakteru badanych przemian i ogólnego sformułowania wyników pracy niniejszej.

Lwów.

Zakład Chemii Organicznej  
Uniwersytetu Jana Kazimierza.



### *Zusammenfassung.*

Äthylentetracarbonsäure-tetraäthylester (I) reagiert mit Harnstoff in Gegenwart von Natriumäthylat unter Bildung von Spirohydantoin (II). Zur Erklärung des Verlaufs dieser interessanten Reaktion, die eine Spaltung der im Ausgangs-Ester vorhandenen Kohlenstoffkette zur Voraussetzung hat, wird ein Reaktionsschema (S. 174) entwickelt, wonach als Zwischenprodukt der Synthese Hydantoin-äthantricarbonsäure-triäthylester (IV) auftreten soll. Demgemäss sind bei der Bildung von Spirohydantoin aus I zwei Reaktionsphasen zu unterscheiden.

Zunächst erfolgt der erste Ringschluss zu IV durch innermolekulare Addition von genau gleicher Art, wie sie im Falle des Malein- bzw. Fumarsäureesters nachgewiesen wurde<sup>2)</sup>.

In der zweiten Stufe der Reaktionsfolge wiederholt sich der Vorgang des Ringschliessens, diesmal aber unter Auflösung der einfachen C—C Bindung, wobei die zweite, als Wasserstoff-Akzeptor fungierende, Molekülhälfte in Gestalt eines Malonsäure-Derivates abgespalten wird.

Es konnte die Richtigkeit des entworfenen Reaktionsbildes dadurch bestätigt werden, dass bei geeigneter Auswahl der Reaktionsbedingungen das Zwischenglied IV wirklich isoliert wurde und bei weiterer Kondensation Spirohydantoin lieferte.

---

### P R Z Y P I S Y.

- 1) H. Biltz i M. Heyn, Ber. 52, 1298 (1919) str. 1306; 2) Z. Jerzmanowska-Sienkiewiczowa, Roczniki Chem. 15, 202 (1935); 3) Z. Jerzmanowska-Sienkiewiczowa, Roczniki Chem. 15, 510 (1935); 4) H. Biltz i M. Heyn, Ann. 413, 7 (1917); H. Biltz, M. Heyn, M. Bergius, Ann. 413, 77 (1917); H. Biltz i W. Klemm, Ann. 448, 134 (1926); H. Biltz, Ber. 64, 1146 (1931); 5) C. K. Ingold i W. J. Powell, Journ. Chem. Soc. London 119, 1976 (1921); 6) R. Małachowski i Z. Jerzmanowska-Sienkiewiczowa, Ber. 68, 29 (1935); 7) Mikroanalyzy wykonał Dr. A. Schoeller w Berlinie.
-



## Równowaga termiczna w układach trójskładnikowych. XIII.

### Tetramorfja azotanu amonu w układzie trójskładnikowym z mocznikiem i rezorcyną.

L'équilibre thermique dans les systèmes ternaires XIII.

La tétramorphie du nitrate d'ammonium dans un système ternaire avec l'urée et la résorcine.

(Otrzymano 9.IV.1936).

Azotan amonu występuje w czterech odmianach krystalicznych, ujawniających się jedynie w pewnych granicach temperatury<sup>1)</sup>.

Z płynnego stopu wypadają kryształy układu regularnego, które w temperaturze 124° przechodzą w drugą odmianę, tetragonalną, trwałą do temp. 83°. W tej temperaturze następuje przemiana w modyfikację jednoskośną, przechodzącą w 32° w rombowa.

Celem niniejszej pracy było zbadanie układu trójskładnikowego: azotan amonu—mocznik—rezorcyna i wpływu w nim obu składników organicznych na punkty wzajemnego przejścia przytoczonych odmian  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Składniki wykazują po stopieniu całkowitą mieszalność.

Musimy zaznaczyć, że stopy niektórych tylko związków organicznych mieszają się ze stopionym azotanem amonu. W naszych badaniach układów dwuskładnikowych azotanu amonu z kwasem salicylowym, salolem, kwasem benzoesowym, fenacetyną, naftalenem, naftolem, uretanem, otrzymaliśmy po stopieniu dwie nie mieszające się ze sobą warstwy.

Wobec tego, że przejściu każdej odmiany azotanu amonu w inną towarzyszy znaczny efekt cieplny, do badań naszych zastosowaliśmy metodę analizy termicznej.

#### CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA.

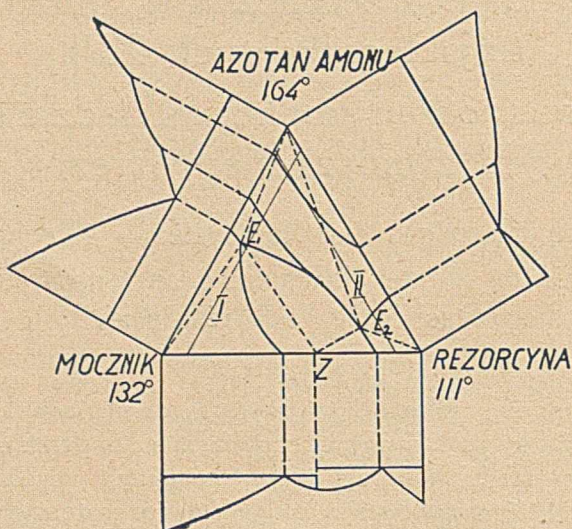
Czystość składników branych do formowania układu sprawdziliśmy przez oznaczanie ich temp. topnienia. Otrzymaliśmy:

dla azotanu amonu $\text{NH}_4\text{NO}_3$	temp. topn. 164,0°
„ mocznika $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	„ „ 132,2°
„ rezorcyny $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	„ „ 111,0°

Dokładność pomiarów temperatury wynosiła  $\pm 0,2^\circ$ , Badania wykonywaliśmy w ten sposób, że opracowaliśmy diagramy krystalizacyjne



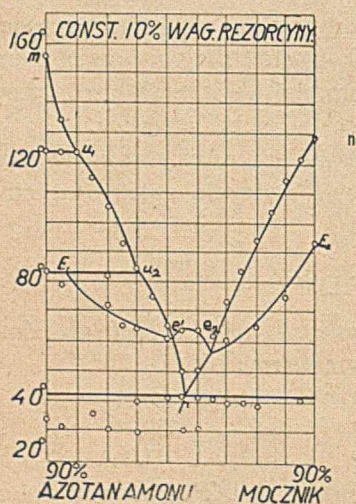
szeregu przekrojów przez trójkąt koncentracyjny. Poniżej omówiliśmy przebieg krystalizacji w naszym układzie trójskładnikowym na podstawie diagramów dwu przekrojów.



Rys. 1.

Rys. 1 przedstawia trójkąt koncentracyjny badanego układu z zaznaczonymi eutektykami dwuskładnikowymi oraz z dwoma przekrojami.

Układ azotan amonu—mocznik, opracowany już uprzednio przez W. J. Howella<sup>2)</sup>, wykazuje eutektyk wobec 47,0% wag. mocznika w t. 44,67°, oraz punkt przemiany wobec 13,0% wag. mocznika w 124°. Nasze badania wykazały istnienie w tym układzie jeszcze drugiego punktu przemiany (83°) wobec 32% wag. mocznika.



Rys. 2.

W układzie azotan amonu—rezorcyna składniki tworzą związek równocząsteczkowy o temp. topn. 104,0°. Eutektyki znajdują się: I. wobec 45,2% wag. rezorcyny z temp. topn. 87,0°. II. wobec 85,2% wag. rezorcyny z temp. topn. 85,0<sup>3)</sup>.

Rys. 2 przedstawia diagram krystalizacyjny przekroju I. (rys. 1), odpowiadającego stałej zawartości 10% wag. rezorcyny. Dane liczbowe diagramu zestawiono w tabelicy 1.



T a b l i c a 1\*).

% wag. $\text{NH}_4\text{NO}_3$	90	85	80	75	70	65	60	55	50	45
% wag. mocznika	—	5	10	15	20	25	30	35	40	45
Temp. pocz. kryst.	156,0	136,0	123,2	115,3	105,0	93,0	83,8	74,5	66,0	63,2
Temp. II zatrzym.	124,0	123,5	—	—	—	—	—	—	—	—
Temp. III zatrzym.	83,0	78,0	—	—	81,5	—	—	—	—	—
Temp. IV zatrzym.	—	—	—	—	71,3	65,4	64,0	—	61,5	50,0
Temp. V zatrzym.	—	—	—	36,5	—	—	40,0	—	41,2	42,0
Temp. VI zatrzym.	33,0	31,0	—	—	30,5	—	29,8	—	—	30,0

% wag. $\text{NH}_4\text{NO}_3$	40	35	30	25	20	15	10	5	—
% wag. mocznika	50	55	60	65	70	75	80	85	90
Temp. pocz. kryst.	63,7	62,0	73,0	83,5	94,0	104,0	114,2	122,0	128,0
Temp. II zatrzym.	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Temp. III zatrzym.	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Temp. IV zatrzym.	50,2	—	60,3	—	65,0	—	74,8	—	93,5
Temp. V zatrzym.	41,0	40,3	39,8	39,5	38,5	—	—	40,5	—
Temp. VI zatrzym.	30,5	—	—	—	—	—	—	—	—

Krzywa krystalizacji pierwotnej azotanu amonu  $me_1$  wykazuje dwa załamania:  $u_1$  i  $u_2$ , spowodowane przemianą postaci azotanu amonu. Punkt  $u_1$  odpowiada 9,5% wag. mocznika i 123,5°. Ze stopów wydzielają się podczas pierwszego zatrzymania temperatury kryształy azotanu amonu w odmianie regularnej, która w temp. 123,5° przechodzi w odmianę, tetragonalną; przejściu obu odmian towarzyszy znaczny efekt cieplny powodujący w krzywych zestalania stopów dłuższe zatrzymanie temperatury.

Lekka wklęsłość krzywej  $mu_1$  spowodowana jest częściowym rozkładem azotanu amonu w tych stopach.

Krzywa opada dalej ku punktowi  $u_2$  (31,0% wag. mocznika) o temp. 82°; w tej temperaturze następuje przejście odmiany tetragonalnej w jednoskośną. Od punktu  $u_2$ , krzywa krystalizacji azotanu opada ku  $e_1$ , gdzie następuje krystalizacja eutektyczna azotanu amonu i związku Z. (mocznik-rezorcyjna).

Punkt  $e_1$  odpowiada 41,5% wag. mocznika i t. 62,0°. Wzdłuż krzywej  $e_1e_2$  następuje wydzielanie się pierwotnie związku Z. Punkt  $e_2$  odpowiada 54,0% wag. mocznika i t. 57,5°. Wzdłuż  $e_2n$  wydziela się pierwotnie mocznik.

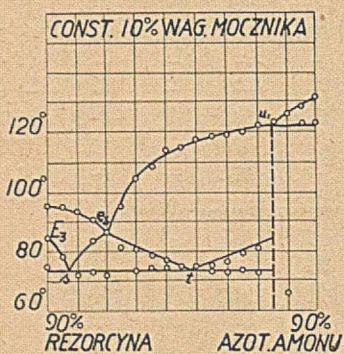
Temperatury drugich zatrzymań (około 123,5°) tworzą prostą, łączącą punkty przejścia odmiany regularnej w tetragonalną w układach dwu- i trójskładnikowych.

Trzecie zatrzymania tworzą także prostą, łączącą punkty przejścia odmiany tetragonalnej w jednoskośną.

\*) Wspólnie z p. mgr. Ryszardem Kowalskim.



Krzywa czwartych zatrzymań łączy temperatury krystalizacji mieszanin eutektycznych dwuskładnikowych. Wzdłuż  $E_1e_1p$  krystalizuje eutektyczna mieszanina azotanu amonu ze związkiem  $Z$ ; wzdłuż  $pe_2E_2$  wydzielą się mieszanina eutektyczna związku  $Z$  z rezorcyną.



Rys. 3.

Wszystkie stopy tego przekroju zestalają się w temperaturze  $42,40^\circ$ . W kilku stopach z większą zawartością azotanu uchwyciliśmy jeszcze jedno zatrzymanie temperatury w  $32 - 29^\circ$ , odpowiadające przemianie postaci jednoskośnej w rombówą. Przemiana ta ulegała przechłodzeniu.

Podajemy diagram jeszcze jednego przekroju (rys. 1, II), odpowiadającego stałej zawartości 10% wag. mocznika (rys. 3). Dane liczbowe podajemy w tablicy 2.

T a b l i c a 2\*).

% wag. $NH_4NO_3$ . .	—	5	10	15	20	25	30	35	40	45
% wag. rezorcyny .	90	85	80	75	70	65	60	55	50	45
Temp. pocz. kryst.	96,0	95,6	93,5	91,0	86,8	96,0	105,8	109,0	113,0	114,2
Temp. II zatrzym.	85,0	77,2	—	83,0	—	80,5	79,2	78,0	76,0	74,2
Temp. III zatrzym.	—	—	72,5	73,0	71,0	—	73,5	74,0	73,8	—

% wag. $NH_4NO_3$ . .	50	55	60	65	70	75	80	85	90
% wag. rezorcyny .	40	35	30	25	20	15	10	5	—
Temp. pocz. kryst.	118,0	118,2	119,5	120,0	122,5	123,0	126,5	128,6	130,5
Temp. II zatrzym.	—	74,2	75,3	78,0	79,8	—	—	123,5	123,5
Temp. III zatrzym.	74,0	72,8	72,0	72,5	72,0	—	65,0	52,0	—

Krzywa początków krystalizacji wykazuje punkt przemiany  $u_1$  wobec 77,5% wag. azotanu i 123,5%. W punkcie  $e_3$  następuje krystalizacja eutektyczna azotanu amonu i rezorcyny. Wzdłuż krzywej  $E_3s$  wydzielą się podczas zatrzymań temperatury mieszanina eutektyczna rezorcyny i związku  $Z$ ; wzdłuż  $se_3t$  następuje krystalizacja mieszaniny eutektycznej związku  $Z$  i azotanu amonu.

Stopy tego przekroju z zawartością do 74% wag. azotanu amonu zestalają się w temperaturze  $74,2^\circ$ ; jest to temperatura eutektyczna układu trójskładnikowego częściowego: azotan amonu — związek — rezorcyna. Reszta

\*) Wspólnie z p. mgr. Leonem Staśkiewiczem.

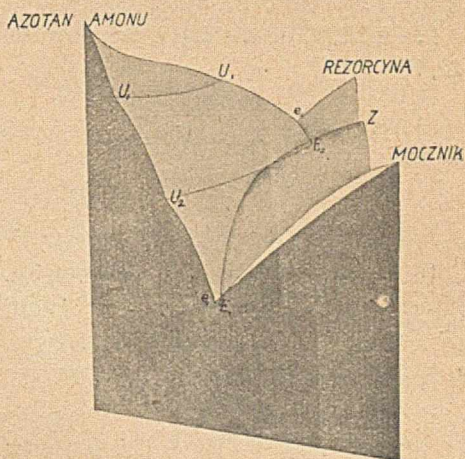


stopów należy do układu: związek—mocznik—azotan amonu, którego temperatura eutektyczna wynosi  $42,4^{\circ}$ .

Badania nasze wykazały, że w układzie trójskładnikowym azotan amonu—mocznik—rezorcyna występują dwa eutektyki: I. wobec koncentracji  $16,0\%$  wag. azotanu amonu,  $18,0\%$  wag. mocznika i  $68,0\%$  wag. rezorcyny z temp. eut.  $74,0^{\circ}$ , II. wobec  $52,0\%$  wag. azotanu amonu,  $45,5\%$  wag. mocznika,  $2,5\%$  wag. rezorcyny z temp. eut.  $42,5^{\circ}$ .

Rys. 4, przedstawia diagram przestrzenny układu. Punkty przemiany w diagramach przekrojów tworzą w powierzchni krystalizacji pierwotnej azotanu  $Ae_1E_1E_2e_4$  krzywe przestrzenne, wzdłuż których zachodzi równowaga termiczna dwu odmian. Diagram wykazuje dwie takie krzywe, jedną w temp.  $123,5^{\circ}$  drugą w  $83,0^{\circ}$ .

Jak wynika z naszych badań, składniki organiczne nie wywołują znacniejszego wpływu na granice istnienia odmian  $NH_4NO_3$ . Przechłodzenia temperatur przemiany, jakie zauważyliśmy w niektórych mieszaninach, otrzymano także w krzywej zestalania czystego azotanu amonu. Wnioskujemy stąd, że podczas wzajemnego przejścia odmian  $NH_4NO_3$  zachodzą zjawiska przechłodzenia. Największą skłonność do przechłodzeń spostrzegliśmy w przemianie postaci tetragonalnej w jednoskośną, która to przemiana dla czystego azotanu amonu odbywa się w temp.  $83,0^{\circ}$ ; mniejszą przy przemianie postaci jednoskośnej w rombowa, odbywającą się w  $29-33^{\circ}$ . Podczas przemiany postaci regularnej  $NH_4NO_3$  w tetragonalną w  $123,5^{\circ}$  zjawisko przechłodzenia naogół nie występowało.



Rys. 4.

### R é s u m é.

Nous avons étudié le système ternaire: nitrate d'ammonium—résorcine—urée d'après la méthode de l'analyse thermique. Les composants se mêlent en toute proportion après la fusion et il s'agissait dans nos recherches d'étudier l'influence des deux composants organiques sur les températures de transition des modifications du nitrate d'ammonium.

Nous avons trouvé, que les points de transition aux temp.  $123,5^{\circ}$  et  $83^{\circ}$  forment sur la surface de cristallisation primaire du nitrate des



courbes; il n'y a donc pas d'influence des composés organiques sur les modifications du nitrate.

Le système ternaire contient deux points eutectiques:

I. de la composition: 16,0% de nitrate d'ammonium, 18,0% d'urée, 66,0% de résorcine; F. 74,0°;

II. à 52,0% de nitrate d'ammonium, 42,5% d'urée et 2,5% de résorcine, F. 42,4°.

Kwiecień 1936.

Poznań,  
Zakład Chemji Farmaceutycznej Uniwersytetu.

---

### P R Z Y P I S Y.

1) P. Groth, Chem. Kristallographie, II Leipzig (1908) 66. 2) W. J. Howell, Journ. Chem. Soc. 910 (1929). 3) K. Hrynakowski i F. Adamanis, Roczniki Chem. 14, 191 (1934).

---



# O polaryzacji anodowej elektrod metalicznych.

## I. Elektrody polikrystaliczne oraz ciekłe.

Sur la polarisation anodique des électrodes métalliques.

I. Les électrodes polycristallines et liquides.

(Otrzymano 9.IV.1936).

Zjawiska polaryzacji, towarzyszące elektrolizie wodnych roztworów soli metalicznych, od wielu lat ściągają uwagę licznych badaczy. Charakterystyczne zmiany potencjału elektrod, następujące pod wpływem prądu elektrolizującego, stoją bowiem w ścisłym związku z mechanizmem reakcji elektrochemicznej, związanej na katodzie z rozbudową, na anodzie zaś z odbudową powłoki krystalicznej metalu. Mechanizm ten pozostaje jeszcze w dalszym ciągu niejasny, jakkolwiek badania różnych autorów, wiążące go ściśle z procesami krystalizacyjnymi, przyczyniły się do uzyskania nowych poglądów w tej dziedzinie<sup>1-10</sup>). Badania te niemal wyłącznie poświęcone były procesom katodowym, podczas gdy mechanizmem anodowego rozpuszczania metali interesowano się raczej pod kątem widzenia zjawisk pasywacji<sup>11</sup>) i ogniw lokalnych<sup>12</sup>).

Ponieważ w myśl dotychczasowych danych wpływ procesów krystalizacyjnych na mechanizm katodowego osadzania metali posiada znaczenie pierwszorzędne, przeto towarzyszące jemu zjawiska polaryzacji elektrochemicznej są ściśle związane ze strukturą krystaliczną elektrody metalicznej, podlegającej rozrostowi. W przypadku jednak katodowego osadzania metali struktura podłoża posiada wobec narastania coraz to nowych warstw metali wpływ raczej drugorzędny. Natomiast w procesie anodowego rozpuszczania — wpływ struktury elektrody musi z natury rzeczy być bardziej istotny i nieprzemijający. Struktura elektrod metalicznych jest następstwem warunków, w jakich metal czy to drogą krzepnięcia, czy elektrolizy powstawał, jakoteż obróbki mechanicznej i termicznej, której następnie został poddany. Wynikiem tych działań jest np. uprzywilejowanie niektórych kierunków krystalograficznych we wzajemnym ułożeniu krystalitów, powstanie t. zw. struktury włóknistej<sup>13</sup>). Ta jest szczególnie wyraźna u metali, wydzielonych elektrolitycznie z jonów prostych<sup>14</sup>).

Różnice strukturalne metalu wywierają, jak to wynika z badań szeregu autorów, wybitny wpływ na chyżość chemicznego procesu rozpuszczania<sup>15-17</sup>). W wypadku elektrolitycznego procesu rozpuszczania,

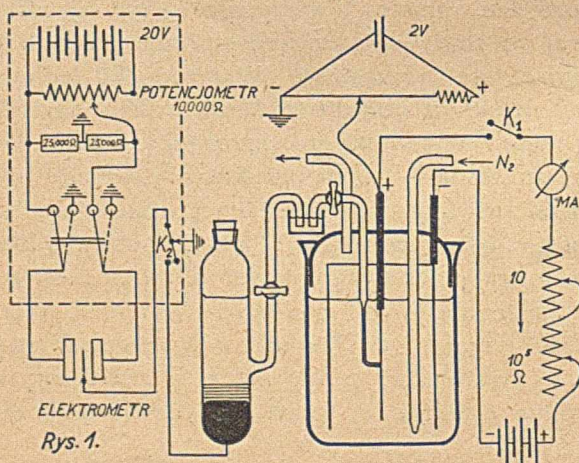


którego chyżość w szerokich granicach zależna jest jedynie od gęstości prądu, miarą oporów, na które proces ten napotyka, jest wzrost polaryzacji anodowej, jako funkcji gęstości prądu oraz temperatury. Opierając się na powyższych rozważaniach, wydawało nam się interesującym poddać szczegółowym badaniom mechanizm anodowego rozpuszczania metali. Równoczesne zaś uwzględnienie wpływów strukturalnych miało ze swej strony przyczynić się do wyjaśnienia tej istotnej części procesu rozpuszczania, w której odbudowa fazy stałej odgrywa decydującą rolę.

### METODYKA DOŚWIADCZALNA.

Jako przedmiot naszych badań wybraliśmy miedź, której różne formy strukturalne łatwo uzyskać, oraz rtęć, jako przykład metalu ciekłego, którego rozładowaniu jonów na elektrodach nie towarzyszą procesy krystalizacyjne.

Użyliśmy miedzi elektrolitycznej, którą przetopiliśmy w piecu elektr. w atmosferze wodoru. Dla uzyskania różnych jej form strukturalnych odlana próbka została przekutą i zrekrytalizowaną w temp. 650° w piecu wysokopróżniowym<sup>22)</sup>. Następnie wycięto z niej dwa graniastoslupy, z których pierwszy został jednokierunkowo zwalcowany na zimno o 92% pierwotnej wysokości (*AW*), drugi zaś zwalcowany na gorąco (500°) o 50%, a następnie zwalcowany na zimno ponownie o 83% (*B*). Z blach, w powyższy sposób przygotowanych, wycięto następnie anody wymiaru ok. 12 × 40 mm, tak aby powierzchnia całkowita z poprawką na grubość blachy (ok. 0,3 mm) wynosiła 10 cm<sup>2</sup>, poczem część anod *AW* oraz wszystkie *B* poddano ponownej rekrytalizacji w temp. 650° (*AR* i *BR*). Pozatem przygotowaliśmy anody miedziane, osadzając miedź na polerowanej blasce: 1) z roztworu 1 n CuSO<sub>4</sub> + 0,1 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> — gęstością prądu  $d = 0,006$  Amp/cm<sup>2</sup> (*C*), 2) z roztworu sprzężonych miedziocyjanków —  $d = 0,002$  Amp/cm<sup>2</sup> (*D*).



Rys. 1.

Jako katody umieściliśmy w elektrolizerze dwie blachy miedziane, równoległe z obu stron do anody (por. rys. 1). Elektrolit stanowił 1 n CuSO<sub>4</sub> (gwarantowanej czystości), zakwaszony tak, aby roztwór był 0,1 n w przeliczeniu na H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Lewar



elektrolityczny przylegał szczelnie do anody i był napełniony tym samym elektrolitem. Przed każdym doświadczeniem przepuszczaliśmy przez roztwór w ciągu co najmniej dwu godzin azot (płóczki:  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ , rozżarzone i świeżo zredukowane opilki  $\text{Cu}$ ) celem wyparcia wszelkich śladów powietrza.

Przy posługiwaniu się rtęcią anodę stanowiła powierzchnia ok.  $5 \text{ cm}^2$  tego metalu, znajdującego się w małym naczynku, przyklejonym do dna elektrolizera; katodę natomiast powierzchnia rtęci ok.  $7,5 \text{ cm}^2$  w sączku z masy szklanej, zwróconym dnem przeciw anodzie. Wobec skłonności azotanu rtęciawego do tworzenia na anodzie nierozpuszczalnych osadów, posługiwaliśmy się, jako elektrolitem 1 n roztworem nadchloranu rtęciawego, zakwaszonego do stężenia 0,1 n kwasem nadchlorowym. Lewar elektrolityczny dotykał wówczas menisku rtęci, a z anody wyprowadzony był osobny (beprądowy) przewód, łączący ją z aparaturą pomiarową.

Schemat połączeń elektrycznych podany jest na rys. 1. Potencjał anody mierzyliśmy wobec elektrody 1 n kalomelowej lub 1 n siarczanowej lub wobec drugiej elektrody rtęciowej, zanurzonej w tym samym elektrolicie. Chcąc uniknąć czerpania prądu z elektrod, jak również z powodu wysokiego oporu wewnętrznego ogniwa (ok.  $10^5 \Omega$ ) stosowaliśmy statyczną metodę kompensacyjną, posługując się elektrometrem Leiss-Perucca, jako instrumentem zerowym. Urządzenie pomocnicze w ekranowanym pudełku ułatwia znacznie manipulację i regulację czułości tegoż instrumentu, dochodzącą do 0,1 mV. Kompensowaliśmy na mostku Wheatston'a, przedłużonym 20-krotnie przez dodanie cechowanych oporów.

Elektrolizer umieszczony był w termostacie, którego stałość temperatury wynosiła  $\pm 0,2^\circ$ .

Zmiany potencjału elektrody, zachodzące w czasie przepływu prądu, są j. w. wynikiem polaryzacji koncentracyjnej oraz właściwej, zwanej czasami także chemiczną. Dla zróżniczkowania ogólnej wartości polaryzacji było zatem konieczne oznaczenie liczbowe co najmniej jednej składowej. W tym celu postępowaliśmy w sposób następujący. Naciskając klucz  $K_1$ , powodowaliśmy przerwanie prądu elektrolizującego, po czym natychmiast włączaliśmy klucz  $K_2$ , a tem samym i elektrometr, i regulowaliśmy położenie suwaka na mostku tak, ażeby wychylenie elektrometru skompensować. Manipulacje te powtarzaliśmy kilkakrotnie, zbliżając położenie suwaka do pozycji, odpowiadającej kompensacji, określając zatem potencjał anody w chwilę (co najwyżej dziesięć sekund) po wyłączeniu prądu elektrolizującego, a więc wówczas, kiedy polaryzacja właściwa jest już równa zero. Ponieważ wyrównanie koncentracji w warstewce dyfuzyjnej trwa znacznie dłużej, drobne zaś wychylenia elektrometru Leiss-Perucca następują także w dziesiątych sekundy, wartości polaryzacji koncentracyjnej, w ten prosty sposób określonej, są jedynie nieznacznie mniejsze od faktycznych, mierzonych np. na drodze optycznej<sup>18)</sup>. Tego rodzaju pomiary przeprowadzaliśmy dla każdej gęstości prądu ( $10\text{--}15$  oznaczeń między  $d=0$  i  $d=30 \text{ mAmp/cm}^2$ ) we wszystkich trzech zakresach temperatur.

Sprawdzenie struktury blach miedzianych, użytych jako anod, przeprowadziliśmy na drodze rentgenograficznej. Cały bowiem szereg okoliczności (jak drobne zanieczyszczenia, błąd obróbki mechanicznej i termicznej, działanie podłoża przy osadzaniu elektrolitycznym metalu) ma wpływ na ostateczne wykształcenie się struktury. W badaniach tych posługiwaliśmy się otwartą rurą elektronową Seemanna, prześwietlając blaszki grubości 0,1—0,2 mm prostopadle do osi włókna albo promieniem ślizgającym pod kątem ok.  $5^\circ$  do powierzchni, na film płaski, umieszczony w odległości 35 mm od preparatu. Użyliśmy promieniowania  $K_\alpha$  molibdenu, usuwając  $K_\beta$  filtrem cyrkonowym. Odcyfrowanie rentgenogramów skuteczniiliśmy wg. znanej metody R. Gloczera<sup>19)</sup>, obliczając kąt  $\delta$  między symetralną na rentgenogramie, zarazem równoległą



do osi włókna, a skupieniami Interferencji na poszczególnych stożkach debyeowskich. Dla anody AW stwierdzono poza tem ułożenie płaszczyzn w jej powierzchni przez zdjęcie w goniometrze rentgenowskim Schiebold-Sautera<sup>20, 21</sup>).

### WYNIKI DOŚWIADCZEŃ.

Posługując się opisaną powyżej aparaturą, przeprowadziliśmy ok. trzystu pomiarów polaryzacji anodowej miedzi i rtęci, jako funkcji gęstości prądu oraz temperatury (w 0, 25 i 50°). Jedyne części otrzymanych wyników i to tylko dla pięciu wartości gęstości prądu przedstawiliśmy ze względu na szczupłość miejsca w poniższej tabeli oraz na wykresie. Uwzględniliśmy w nich już zróżniczkowane wartości polaryzacji ogólnej na koncentracyjną i właściwą. Tą ostatnią należy uważać za właściwą miarę trudności, na jakie napotyka reakcja:  $Me \rightarrow Me^+ + \ominus$ , nieobciążoną już wielkością dodatkową (zależną np. od chyżości mieszania), a mającą swe źródło w zmianie koncentracji roztworu.

Jak z zestawienia poniższego wynika, odtwarzalność wyników, osiągnięta nawet na różnych egzemplarzach anod, jest zupełnie zadawalająca. Należy jednak zaznaczyć, że tego rodzaju wyniki otrzymywaliśmy dopiero po kilkakrotnem spolaryzowaniu elektrody maksymalnym prądem, następnie stosowanym. Sposób ten, t. j. uprzednią polaryzację anody w ciągu

T a b l i c a 1.

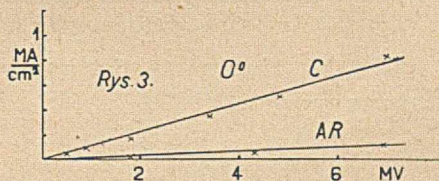
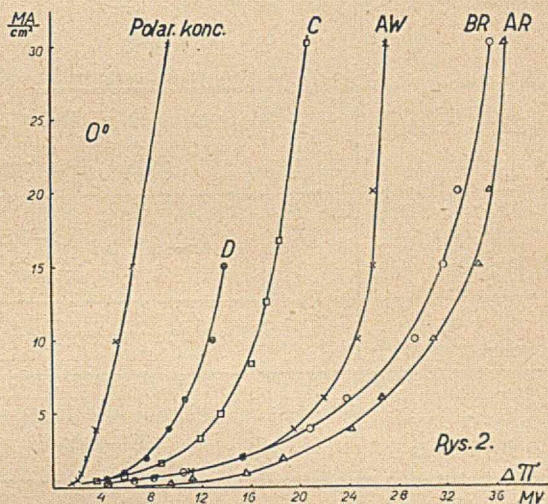
Wartości polaryzacji koncentracyjnej i właściwej dla strukturalnie różnych anod miedzianych.

d mAmp/cm <sup>2</sup>	0°					25°					50°				
	0,4	1	4	10	30	0,4	1	4	10	30	0,4	1	4	10	30
polar. konc. mV	1,0 0,9	1,4 1,6	2,8 3,1	5,0 5,3	9,2 9,3	0,5 0,4	1,0 0,8	1,7 1,8	3,0 3,1	5,1 5,5	0,1	0,5	1,0	1,5	3,4
polar. wł. AW	7,5 7,9	11,7 12,7	19,6 20,7	24,6 25,7	27,6 28,7	4,4 3,4	5,2 4,7	8,0 7,1	9,4 9,0	12,6 12,0	1,7	2,3	3,9	4,7	6,5
AR	9,0 8,8	13,5 13,1	24,3 23,6	33,3 32,7	41,0 41,3	4,9 5,0	6,1 6,2	8,5 8,6	10,1 10,1	13,2 13,6	1,4 2,5	2,1 3,3	3,6 4,6	5,3 6,9	8,5 8,9
	10,0	14,2	29,3	31,7	37,0	5,7	6,8	9,8	11,7	15,7					
BR	8,2 7,3	12,3 11,2	21,8 21,5	28,3 29,2	34,9 34,8	4,4 4,7	5,7 5,9	9,8 9,8	13,6 13,7	21,4 21,1	—	—	—	—	—
	8,6	12,0	20,0	26,9	33,6	4,8	6,0	10,2	14,2	21,7					
C	3,0 3,0	6,0 6,0	11,2 11,6	16,7 16,4	20,0 21,6	1,6 1,4	2,3 2,5	4,2 4,5	6,2 6,6	8,6 9,0	0,8 0,6	1,2 0,9	1,6 1,6	2,5 2,2	2,9 3,2
	3,0	6,0	10,8	15,5	20,0	1,4	2,0	3,4	5,6	8,3					
D	4,5 4,4	6,3 6,5	9,6 10,5	12,8 13,0	—	2,1 2,4	2,3 3,0	3,1 4,1	3,7 4,5	4,3 —	—	—	—	—	—



conajmniej pięciu minut, przyjęliśmy następnie, jako zasadę postępowania z miedzią, gdyż dla rtęci okazała się ona, zgodnie z przewidywaniami, zbędną. Odtwarzalność wartości polaryzacji w granicach, mniejszych nawet od 1 mV, otrzymuje się przy malejących natężeniach prądu; natomiast wartości, podane w powyższej tabeli, odnoszą się do wzrastających natężeń prądu elektrolizującego.

Jak z wykresów obok przedstawionych wynika, bieg krzywych odpowiada kształtowi, spotykane mu również w procesach katodowego rozładowania jonów metalicznych<sup>5)</sup>. Początkowo bowiem polaryzacja wzrasta przy małych gęstościach silnie, następnie krzywe wykazują charakterystyczne zagięcie, poczem polaryzacja wzrasta słabiej wraz z gęstością prądu. Próby ustalenia funkcjonalnej zależności gęstości prądu od polaryzacji właściwej tylko przy małych natężeniach doprowadzają do zależności linowej  $I \sim \Delta \pi$ , natomiast funkcja  $\log I \sim \frac{1}{\pi}$  mogłaby być spełniona jedynie przy większych natężeniach prądu elektrolizującego. Wnioski, stąd wypływające, będą omówione w następnym rozdziale.



Zgodnie z przewidywaniami naszymi wpływ struktury na wartości i przebieg polaryzacji właściwej anod okazał się bardzo istotny, gdyż różnice w ich zachowaniu uwidoczniły się bardzo wyraźnie. Podczas gdy miedź, otrzymana drogą elektrolizy, wykazuje małe stosunkowo wartości polaryzacji, to miedź, pochodząca z wytopu, a w szczególności zrekrystalizowana napotyka na znacznie większe trudności w przejściu w stan jonowy.

Analogiczne badania przeprowadziliśmy również na rtęci. Ponieważ w tym przypadku powierzchnia anody jest pozioma i wyrównaniu koncentracji przeciwdziała siła ciężkości, potencjał anody w czasie doświadczenia stale wzrasta. Nie było zatem możliwe ilościowe określenie pola-

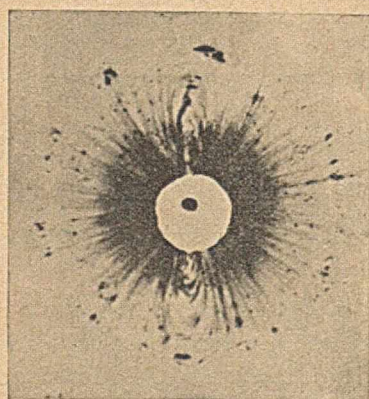
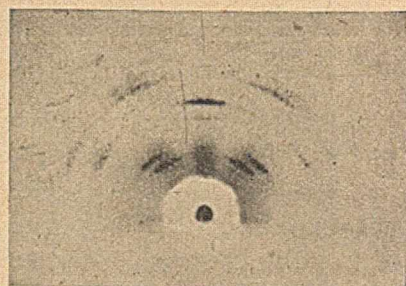


ryzacji koncentracyjnej, natomiast w sposób identyczny, jak to zostało opisane poprzednio, stwierdziliśmy, że polaryzacja właściwa we wszystkich temperaturach w zakresie stosowanych tu gęstości prądu równa się zeru. Na rtęci, zatem, jako na przykładzie anody ciekłej o niepasywującej się powierzchni, występuje jedynie polaryzacja koncentracyjna.

T a b l i c a 2.

Wyniki rentgenograficznej analizy strukturalnej.

Rodzaj anody miedzianej	Kąty skupień znalez. / oblicz. dla:				Rodzaj struktury i literatura
	(111)	(002)	(220)	(113)	
Walcowana na zimno <i>A</i>	60—72°; 71°	45—61°; 54°	85—105°; 90° 25—35°; 31°	23—30°; 23°	[111] // do kier. walcowania [112] // do pow.
dtto oraz rekryst. <i>AR</i>	bezladne ułożenie krystalitów				23) 24)
Walcowana na gorąco i zimno oraz rekr. <i>BR</i> .	niemal bezładne ułożenie krystalitów 35—55°; 45°				słabe oznaki [100] // do kier. walcow.
Elektrolityczna <i>C</i>	28—35°; 35°	38—48°; 45°	58—70°; 60° 0° 0°	25—35°; 31° 60—72°; 65°	[110] // do llnji prądu 14)
Elektrolityczna <i>D</i>	zupełnie bezładne ułożenie drobnych bardzo krystalitów				11)

Rys. 4.  
*a*Rys. 5.  
*b*

Zdjęcia rentgenograficzne (pomniejszone) struktury włóknistej anod miedzianych:  
*a* — anoda *BR*, strawiona do 0,15 mm grubości, prześwietlona prostopadłe do powierzchni i kierunku walcowania,

*b* — anoda *C* odbicie promienia, ślizgającego się pod kątem 5° do powierzchni anody.



Badania rentgenograficzne użytych anod miedzianych potwierdziły naogół rodzaj ułożenia krystalitów czyli struktury włóknistej, podawanej przez różnych autorów. Wyniki tych badań streszczone są w powyższej tabeli, która podaje kąty  $\delta$ , obliczone i uzyskane na poszczególnych rentgenogramach. Zwraca uwagę przytem, że anoda walcowana posiada ułożenie  $[111] //$  do kierunku, a  $(11\bar{2}) //$  do płaszczyzny walcowania, podczas gdy naogół spotyka się przewagę  $[110] //$  do kierunku, a  $(110) //$  do płaszczyzny walcowania. Z drugiej strony anoda *BR*, która była walcowana na gorąco celem uzyskania podczas rekrytalizacji charakterystycznej struktury  $(001) //$  do kierunku walcowania, wykazała mały stopień kierunkowości, tak że stosunkowo nieznacznie odbiega od bezładnej struktury anody *AR*.

#### DYSKUSJA.

Wyniki doświadczeń naszych, streszczone w poprzednim rozdziale, należy omówić w związku z poglądami na istotę polaryzacji elektrochemicznej, które rozwijały się na podstawie badań procesów katodowych. Jak już na wstępie zaznaczono, szereg autorów przyczynę zjawiska polaryzacji elektrod metalicznych upatruje w przebiegu procesów krystalizacyjnych, polegających na tworzeniu albo rozroście ośrodków krystalizacji<sup>1-9</sup>). Sposób powstawania oraz dalszy rozrost krystalitów ustanawia funkcjonalną zależność polaryzacji od gęstości prądu. Zależność ta przy małych gęstościach prądu bywa naogół linjową, przy większych gęstościach polaryzacja rośnie wolniej, gdyż wskutek warstwicowego rozrostu powłoki krystalicznej liczba szczególnie do wzrostu podatnych naroży i krawędzi krystalitów znacznie wzrasta<sup>5,7</sup>). W ten sposób tłumaczy się kształt krzywych polaryzacji katodowej, jako funkcji gęstości prądu. Wyniki tych badań są o tyle znamienne, że trudności w samym zawiązywaniu i rozroście ośrodków krystalizacji nie odgrywają tu poważniejszej roli, a jedynie doprowadzenie jonów do miejsc, podatnych do rozrostu, jako proces najpowolniejszy reguluje zależność polaryzacji od gęstości (pozornej) prądu. Ta stosuje się wówczas do wzoru, analogicznego do prawa Ohma tj.  $\Delta\pi = k \cdot I$ .

Proces anodowy jest w porównaniu do procesu katodowego o tyle uproszczony, że rozpuszczenie powierzchni metalicznej nie może w żadnym razie nastęrczać takich początkowych trudności, z jakimi połączone jest zawiązywanie trójwymiarowych ośrodków krystalizacji. Kształt krzywych (por. rys. 2 i 3) wykazuje okres wstępny, w którym można przyjąć, zgodnie z teorią katodowego osadzania metali, upodatnienie powierzchni, tak że w następnym stadjum proces rozpuszczania przebiega już łatwiej. Wobec stwierdzenia, że początkowo polaryzacja wzrasta linjowo z gęstością prądu, wydaje się prawdopodobnem, że dla anodowego procesu



rozpuszczania podobnie jak dla katodowego, chyżość doprowadzenia jonów do miejsc aktywnych jest miarodajną dla ustalenia biegu polaryzacji. Pogląd ten byłby również zgodny z faktem, że rtęć polaryzacji właściwej wogóle nie wykazuje. Bowiern w przypadku płynnej powierzchni metalicznej przejście atomu rtęci w stan jonowy może przebiec w każdym jej miejscu. Należy jednak zwrócić uwagę, że zależność linjową trudno już uchwycić w wyższych temperaturach (25 i 50°), w których krzywa rychło okazuje zagięcie. W tym przypadku byłby do pomysłenia również zależności innego rodzaju, niż linjowe. Również i w procesie katodowym stwierdzono ostatnio<sup>10)</sup> zależności dalsze w rodzaju:  $\log I \sim \Delta\pi$  lub  $\log I \sim \frac{1}{\Delta\pi}$ , co wskazuje na możliwość także i innych wpływów, regulujących bieg polaryzacji.

Jeżeli chodzi o wpływ temperatury, to polaryzacja właściwa jest od niej bardziej zależna, niż polaryzacja koncentracyjna. Szczególnie między 0° a 25° różnica w wartościach polaryzacji właściwej jest bardziej znaczna, niż między 25 a 50°. Podobną zależność od temperatury wykazuje także przewodnictwo elektrolityczne roztworów kwaśnych<sup>25)</sup> co by mogło być dalszem potwierdzeniem powyższych wywodów, według których  $\Delta\pi = k \cdot I$ .

Struktura anody, której to struktury wpływ na przebieg elektrolitycznego procesu rozpuszczania był przedmiotem szczegółowych naszych badań, zmienia wyraźnie początkowy bieg krzywych polaryzacji. Odcinek bowiern poziomy tych krzywych, zależnie od struktury anody, bywa krótszy lub dłuższy. Obserwuje się tu zatem podobne działanie, jakie wywiera również podwyższenie temperatury. Chcąc wytłumaczyć przyczynę tych zależności polaryzacji właściwej (polaryzacja koncentracyjna jest zupełnie niezależną od tych wpływów), należy wziąć pod uwagę dwa czynniki: pierwszy to aktywność, drugi to uprzywilejowanie ilościowe niektórych płaszczyzn krystalograficznych w powierzchni rozpuszczanej.

Miejsca aktywne w powierzchni to przede wszystkim krawędzie i naroża krystalitów, które również w procesach katodowych stanowią ośrodki rozrostu, zaś w procesie anodowym wobec zagęszczenia tamże ładunków elektrycznych, działających odpychająco na elementy budowy sieci przestrzennej, ułatwiają im przejście w stan jonowy<sup>26-27)</sup>. Do tej zwiększonej liczby ośrodków aktywności należy odnieść małą polaryzację elektrody miedziovej (*D*), wydzielonej ze sprzężonych cyjanków. Badania rentgenograficzne wykazały, że taka elektroda posiada zupełnie bezładne ułożenie krystalitów, których wielkość pozostaje jednak mikroskopowo nierozpoznawalną; a jedynie z rozszerzenia wysoko wskaźnikowych stożków interferencyjnych należy wnioskować, iż wielkość ta jest rzędu 10<sup>-5</sup> cm. Anoda ta odznacza się pozatem niezwykłą twardością (150 kg/mm<sup>2</sup>),



zbliżoną do twardości miedzi, otrzymanej przez działanie wysokich ciśnień na pyły metaliczne<sup>22</sup>). Silne naprężenia wewnętrzne upodabniają ją dalej do stanu zgniecionego, stwarzając wszelkie warunki dla wielkiej aktywności jej powierzchni, która przez sam proces rozpuszczania jedynie nieznacznie może wzrosnąć, tak że krzywa rychło przechodzi w swój ostateczny bieg.

Tego rodzaju wzmoczoną aktywnością odznacza się również powierzchnia elektrody z blachy walcowanej (*AW*). W tym przypadku krystalizacja pod wpływem mechanicznej obróbki rozpadła się na szereg lamel, odsłaniających wielką ilość aktywnych krawędzi i naroży. Nasuwa się tu analogja do aktywności katalitycznej metalu, którą wykazuje on w stanie zgniecionym kilkukrotnie zwiększoną<sup>28</sup>). Metal zgnieciony odznacza się jednakże pozatem jeszcze strukturą włóknistą, która ze swej strony, jak to wykaże dalsza dyskusja, wywierać może swój wpływ na polaryzację\*). Aktywność pozostałych anod nie powinna wykazywać znaczniejszych różnic, albowiem różnią się one nieznacznie wielkością krystalitów, sposób zaś ich powstawania wyklucza istnienie znamion zgniotu. Ten ostatni mógłby jedynie jeszcze wywierać pewną rolę w przypadku miedzi elektrolitycznej (*C*), albowiem metal wydzielony elektrolitycznie posiada zawsze pewne znamiona (podwyższoną twardość) zgniotu, jednakowoż wpływ ten jest znacznie mniejszy (u metali wydzielonych z jonów prostych), niż jak to miało miejsce w przypadku wysokoprocentowej obróbki mechanicznej.

Dla wytłumaczenia oporów rozpuszczania dalszych anod pozostaje jeszcze drugi czynnik strukturalny, jakim jest orientacja krystalograficzna powierzchni rozpuszczanych. Różnice tu występujące (por. tabl. 2) odnoszą się przede wszystkim do anody (*AW*) i (*C*), gdyż strukturę miedzi rekrytalizowanej (*BR*), jako stosunkowo słabo się zaznaczającą pomijamy, a jej wartości polaryzacji są niemal zgodne z anodą (*AR*) o zupełnie bezładnym ułożeniu krystalitów. Struktura włóknista wspomnianych anod sprawia, że w pierwszym przypadku w powierzchni anody dominują płaszczyzny (112) w drugim zaś (110). Kiedy jednak w tym pierwszym przypadku struktura ta jest wynikiem działań mechanicznych na krystalizację, to miedź (*C*) powstaje przez swobodny rozrost krystalitów w procesie elektrolizy. Przyczyny dzięki którym dochodzi do powstania tego ostatniego rodzaju struktury włóknistej są te same co i przy krystalizacji z fazy ciekłej, a mianowicie większa chyżość rozrostu w pew-

\*) Podobny wpływ istnieje również w procesie chemicznego rozpuszczania metalu zgniecionego, gdzie nie tylko jego b. ujemny potencjał oraz wydzielenie z przesyconego roztworu stałego cząstek innych metali, ale również zmieniona orientacja krystalograficzna rozpuszczających się krystalitów musi posiadać znaczenie dla zmiany (z reguły wzrostu) chyżości rozpuszczania. Por. 17, 23).



nym określonym kierunku t. j. [110] w elektrolizie, zaś [001] przy krzepnięciu. Uzasadnienie tych faktów widzieć można w teorii Kossela<sup>30)</sup> i Stranskiego<sup>26, 27, 31, 32)</sup>, która wymaga, ażeby chyżość rozrostu (prostopadle do powierzchni) danego kierunku krystalograficznego była proporcjonalna do wielkości energii przyłączenia (jonu) w płaszczyźnie krystalograficznej, odpowiadającej danemu kierunkowi. Interesującym wydaje nam się stwierdzenie przy okazji, że struktura włóknista metali układu regularnego o płaskocentrycznej budowie sieci przestrzennej (Cu, Ag, Ni) polega właśnie na ustaleniu tych przez teorię w porównaniu np. do [111] uprzywilejowanych kierunków [110] i [001], albowiem w odnośnych płaszczyznach tych dwu ostatnich kierunków, energia przyłączenia jonu (metal uważa się jako utwór krystaliczny, zbudowany jednobiegunowo) jest większa, niż w pierwszej. W przypadku procesów elektrolitycznych zgodność ta, jak widzimy, ma miejsce mimo, że proces ten jest skomplikowany przez zjawiska wymiany ładunków elektrycznych oraz adsorpcji jonów.

Wobec powyższego istotnem się staje stwierdzenie, czy polaryzacja właściwa może być zależna od orientacji krystalograficznej płaszczyzny, ulegającej rozbudowie czy rozpuszczeniu. Wydaje się nam, że pytanie to w zasadzie należałoby potwierdzić. Warunki bowiem przyłączenia lub odłączenia atomu nie są identyczne we wszystkich płaszczyznach krystalograficznych, a polaryzacja jest miarą wszelkich oporów na które proces elektrolityczny wydzielania lub rozpuszczenia metalu napotyka. Przewaga zatem jednego kierunku krystalograficznego w osadzanej katodowo powłoce metalicznej może dojść w ten sposób do skutku, że polaryzacja właściwa przy jego wykształceniu jest mniejsza niż przy rozbudowie innych kierunków. Sam bowiem proces dostarczenia jonów do miejsc aktywnych faktu tego nie jest w stanie wytłumaczyć. Rozwiązanie tego zagadnienia w odniesieniu do procesu elektrolitycznego rozpuszczania metali, mamy nadzieję znaleźć w analogicznych badaniach, przeprowadzonych na kryształach pojedynczych miedzi\*); winne one wyjaśnić ostatecznie, w jakiej mierze orientacja krystalograficzna wywiera wpływ na omawiane zjawiska polaryzacji.

---

Badania rentgenograficzne w powyższej pracy przeprowadziliśmy na aparaturze, zakupionej z zasiłku Funduszu Kultury Narodowej, któremu na tem miejscu wyrażamy gorące podziękowania.

Lwów—Politechnika  
Zakład Chemji Nieorgan.

\*) Stanowią one przedmiot dalszych naszych badań i będą ogłoszone drukiem w części II niniejszej pracy.



## Zusammenfassung.

Es wurde der anodische Lösungsvorgang an Hand von fünf strukturell ungleichwertigen Kupferelektroden durch Bestimmung ihrer Polarisationsspannungen in dem Strömdichteintervall von 0—30 mAmp/cm<sup>2</sup> bei 0°, 25° und 50° C näher untersucht. Dieselben Messungen wurden auch an Quecksilber, als an dem Beispiel einer flüssigen nicht passivierbaren Anode vorgenommen.

Die Kristallitenanordnung der benutzten Kupferanoden wurde roentgenographisch ermittelt.

Es wurde eine einfache Methode beschrieben, welche es gestattet die Werte der Konzentrationspolarisation zu bestimmen.

Aus den Untersuchungen ergab es sich, dass mehrere Umstände bei dem anodischen Lösungsvorgang, z. B. der anfänglich lineare Anstieg der Polarisation wie auch die Temperaturabhängigkeit derselben, dafür sprechen, dass die Auflösung von den aktiven Stellen der Oberfläche ausgeht. Der Polarisationsverlauf sollte also ähnlich wie bei der kathodischen Metallabscheidung durch die Ionenzufuhr bestimmt sein.

Es wurde festgestellt, dass strukturell verschiedene Kupferanoden verschiedene Polarisationswerte aufweisen, während Quecksilber nur Konzentrationspolarisation zeigt.

Die Unterschiede in dem Verhalten dieser Elektroden werden im Zusammenhang mit der Aktivität und der verschiedenen Kristallitenanordnung in der sich lösenden Oberfläche eingehend diskutiert.

Lwów—Technische Hochschule  
Institut f. anorg. Chemie.

---

## PRZYPISY.

- 1) W. Blum i H. S. Rawdon, Trans. Am. Electrochem. Soc. **44**, 390 (1923);
- 2) V. Kohlschütter, Z. Elektrochem. **33**, 272 (1927); 3) M. Volmer, Z. physik. Chem. **139**, 597 (1928); 4) H. Brandes, Z. physik. Chem. **142**, 97 (1929); 5) T. Erdey-Grúz i M. Volmer, Z. physik. Chem. **157**, 182 (1931); 6) V. Kohlschütter i O. Torricelli, Z. Elektrochem. **38**, 213 (1932); 7) J. Hoekstra, Coll. Trav. chim. de Tchecoslovaquie **6**, 17 (1934); 8) L. B. Hunt, Trans. Am. Electrochem. Soc. **65**, 95 (1934); 9) I. Zlotowski, Roczniki Chem. **14**, 640 (1934); 10) T. Erdey-Grúz, Z. physik. Chem. A. **172**, 157 (1935); 11) W. Müller, Die Bedeckungstheorie d. Passivität d. Metalle, Berlin 1933; 12) M. Centnerszwer i W. Heller, Roczniki Chem. **14**, 525 (1934); 13) E. Schmid i W. Boas, Kristallplastizität, Berlin 1935; 14) R. Glocker i R. Kaupp, Z. Physik. **24**, 121 (1924); 15) R. Glauner, Z. physik. Chem. **142**, 67 (1929); 16) R. Glocker i R. Glauner, Z. Kristallogr. **80**, 377 (1931); 17) G. Tamman i F. Neubert, Z. anorg. allg. Chem. **207**, 87 (1932); 18) A. G. Samarcév, Z. physik. Chem. A. **168**, 45 (1934); 19) R. Glocker,



- Z. Physik. 31, 386 (1925); 20) E. Schiebold, Z. Kristallogr. 86, 370 (1933); 21) E. Sauter, Z. Kristallogr. 93, 93 (1936); 22) W. Trzebiatowski, Z. phys. Chem. B. 24, 75 (1934), A. 169, 91 (1934); 23) R. Glocker i M. Widmann, Z. Physik. 45, 200 (1927); 24) v. Göler i G. Sachs, Z. Physik. 41, 873 (1927); 56, 477 (1929); 25) P. Walden, Das Leitvermögen der Lösungen, str. 53, Leipzig 1924; 26) I. Stranski, Z. phys. Chem. B. 11, 442 (1930); 27) I. Stranski i Z. Mutaftschiew, Z. Elektrochem. 35, 393 (1929); 28) J. Eckell, Z. Elektrochem. 39, 433 (1933); 29) J. Czochralski i E. Schmid, Z. Metallkunde 20, 1 (1928); 30) W. Kossel, l. rozdział W. Falkenhagen: „Quantentheorie u. Chemie“ Leipzig 1928; 31) I. Stranski, Z. phys. Chem. 136, 259 (1929); I. Stranski i K. Kaischew, Z. Kristallogr. 78, 382 (1931).
-



## Utlenianie kwasu podfosforowego jodem w roztworach kwasu siarkowego.

L'oxydation de l'acide hypophosphoreux par l'iode  
en présence d'acide sulfurique.

(Otrzymano 10.IV.1936).

Kwas podfosforawy  $H_3PO_2$  należy do kwasów fosforu, odznaczających się silnymi własnościami redukującymi, które oddawna próbowano użytkować do jego ilościowego oznaczania. (Prace Rupp'a i Fincka<sup>1)</sup> B. D. Steelego<sup>2)</sup>, E. Orłowa<sup>3)</sup>, A. D. Mitchella<sup>4)</sup>, Boyera i Bauzila<sup>5)</sup> wreszcie Wolfa i Junga<sup>6)</sup>). Metoda Wolfa i Junga oznaczania kwasów podfosforowego i fosforowego opiera się na następującym założeniu, nieco zresztą różnym od założenia ich poprzedników: kwas podfosforawy utlenia się w roztworach kwaśnych, a nie utlenia w roztworach dwuwęglanowych (w przeciwieństwie do wyników Rupp'a i Fincka, którzy znaleźli, że utlenianie kwasu podfosforowego w roztworach dwuwęglanowych jednak zachodzi), natomiast kwas fosforawy  $H_3PO_3$  utlenia się szybko w środowisku dwuwęglanowym, ecz także, chociaż powoli, i w środowisku kwaśnym (Boyer i Bauzil znaleźli, zresztą jedyńi, że w środowisku kwaśnym  $H_3PO_3$  nie ulega utlenieniu).

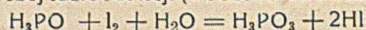
Na podstawie tego założenia Wolf i Jung podali następującą metodę:

I. *Oznaczanie kwasu fosforowego.* Kwas fosforawy przeznaczony do analizy (w ilości około 0,15 g), przenosimy do flaszki z doszlifowanym korkiem 250—500 cm<sup>3</sup> objętości i dokładnie zobojętniamy. Po zneutralizowaniu dolewamy 50 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{5}$  molarnego roztworu dwuwęglanu sodu, nasyconego dwutlenkiem węgla oraz 50 cm<sup>3</sup> 0,1 n jodu. Należy przytem pamiętać, aby nadmiar jodu wynosił około 10 cm<sup>3</sup> 0,1 n. Po 45—60 minutach nadmiar jodu odmiareczkowujemy kwasem arsenawym 0,1 n. Różnica ilości jodu odpowiada jodowi, zużytemu na utlenienie  $H_3PO_3$  do  $H_3PO_4$  (1 cm<sup>3</sup> jodu 0,1 n odpowiada 0,004103 g  $H_3PO_3$ ).

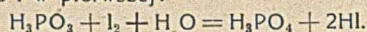
II. *Oznaczanie kwasu podfosforowego* przeprowadzamy następująco: „Die neutrale Lösung wird mit etwa 10 cm<sup>3</sup> verdünnter Schwefelsäure (15,9%) und einem bekannten Überschuss an Jodlösung versetzt. Um sicher zu gehen, dass tatsächlich die gesamte unterphosphorige Säure in die phosphorige übergeführt ist, lässt man diese Lösung etwa 10 Stunden stehen“. Po upływie tego czasu zadajemy ostrożnie roztwór wodną papką dwuwęglanu sodu aż do ustania wywłazywania się dwutlenku węgla. Nakoniec dodajemy 50 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{5}$  molarnego roztworu  $NaHCO_3$ , nasyconego  $CO_2$ . Po upływie go-



dziny nadmiar jodu miareczkujemy kwasem arsenawym (1 cm<sup>3</sup> jodu 0,1 n odpowiada 0,001651 g H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub>). W pierwszej fazie reakcji (w roztworze kwaśnym) następuje utlenienie:



w drugiej, a częściowo już i w pierwszej:



W razie obecności obydwu kwasów równocześnie oznaczenie wykonywujemy w dwóch próbkach. W pierwszej oznaczamy kwas fosforawy, a w drugiej sumę kwasów H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub> + H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub> według metody II.

Metoda Wolfa i Junga daje wyniki w zasadzie dobre, jednakże w jej sformułowaniu istnieje pewna niejasność co do zakwaszania roztworów kwasu podfosforowego, która może prowadzić do błędnych wyników. Łącznie z tem pozostaje jeszcze sporna kwestja utleniania się kwasu podfosforowego w roztworach kwaśnych. Celem odpowiedzi na te pytania wykonałem szereg oznaczeń szybkości utleniania H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub> jodem wobec różnych ilości kwasu siarkowego i następnie parę analiz według znalezionych metod.

### CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.

Do pomiarów używałem soli sodowej kwasu podfosforowego, preparatu pro analysi Kahlbauma, podanego jako NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O. Analiza wagowa tego preparatu dała następujące wyniki: H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub> 64,46%; H<sub>2</sub>O 13,85%. Pomiary szybkości utleniania wykonywałem w następujący sposób: odważałem po 0,5 g soli, którą następnie rozpuszczałem i zadawałem obliczoną ilością kwasu siarkowego i 0,1 n jodu. Celem przeprowadzenia soli w kwas dodawałem stale obliczoną ilość kwasu siarkowego. Roztwór tak otrzymany rozcieńczałem do 250 cm<sup>3</sup>, zamykałem szczelnie korkiem doszlifowanym i umieszczałem w termostacie o temperaturze 20 ± 0,05°.

Następnie w odstępach 15 minutowych odpipetowywałem po 25 cm<sup>3</sup> cieczy i miareczkowałem niezutyty jod tiosiarczanem w obecności skrobi.

Pomiary rozpocząłem od środowiska dwuwęglanowego (tabl. 1). Odważyłem 0,5 g soli i po rozpuszczeniu w wodzie zadałem 128 cm<sup>3</sup> 0,1 n jodu i 100 cm<sup>3</sup> 0,2 mol kwaśnego węglanu sodowego nasyconego dwutlenkiem węgla. Wresz-

cie dopełniłem do 250 cm<sup>3</sup> wodą destylowaną i postępowalem jak wyżej.

Pierwsza rubryka tabl. 1 i następnych podaje czas, w jakich próbki pobierano. Następną kolumna zawiera ilości cm<sup>3</sup> 0,1 n jodu, znalezione w 25 cm<sup>3</sup> cieczy. Trzecia skolei podaje ilości cm<sup>3</sup> 0,1 n jodu, zużyte do utleniania, a czwarta procenty zużytego

T a b l i c a 1.  
Dwuwęglan sodowy nasyc. CO<sub>2</sub>

Czas	a	b	c
0 min.	12,80	0	0
15 "	12,77	0,03	0,31
30 "	12,80	0	0
45 "	12,77	0,03	0,31
60 "	12,80	0	0
90 "	12,82	-0,02	
120 "	22,77	0,03	0,31
180 "	12,75	0,05	0,51
240 "	12,75	0,05	0,51

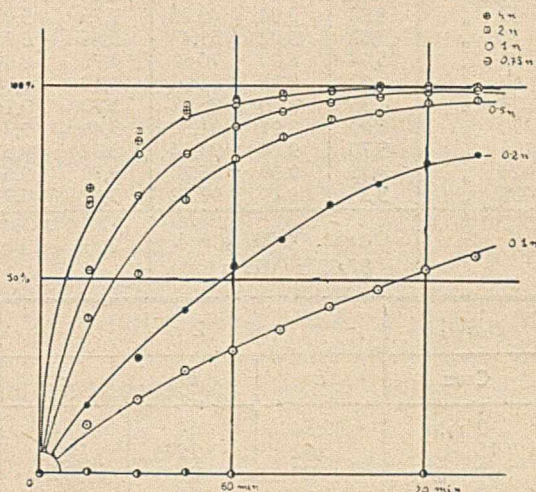
Odważ. 0,5000 g soli ~ 97,61 cm<sup>3</sup> 0,1 jodu.



jodu, obliczone na podstawie założenia: ilość  $\text{cm}^3$  0,1 n Jodu, potrzebna do utlenienia  $\text{H}_3\text{PO}_2$  na  $\text{H}_3\text{PO}_3$ , obliczona z wyników analizy wagowej, równa się 100%. Tę obliczoną ilość  $\text{cm}^3$  0,1 n jodu, a raczej dziesięciokrotnie większą podają każdorazowo u dołu tablicy.

Tablice 2, 3 i 4 odnoszą się do pomiarów z kwasem siarkowym. Koncentrację kwasu podają w pierwszej rubryce poziomej. W tablicy 2

zostały wykonane dla kwasu 0,2 n dwa szeregi pomiarów. Wykonałem to dla sprawdzenia wpływu ilości jodu na szybkość utleniania. Pierwszy szereg pomiarów został wykonany z ilością jodu, stałe używaną w moich pomiarach, t. j. przy nadmiarze, wynoszącym nieco mniej, niż  $\frac{1}{3}$  jodu, potrzebnego do utlenienia  $\text{H}_3\text{PO}_2$  na  $\text{H}_3\text{PO}_3$ . W następnej zaś tabelce nadmiar jodu jest dwukrotnie większy. Zgodnie z wynikami poprzednich badań wpływ nadmiaru jodu



Rys. 1.

jest niewielki. Tablica 4 wreszcie podaje przebieg utleniania  $\text{H}_3\text{PO}_2$  w odstępach czasu dłuższych. Na podstawie tablic zostały wykreślone krzywe (rys. 1).

Tablica 2\*).

$\text{H}_2\text{SO}_4$	0,1 n			0,2 n			0,2 n		
	a	b	c	a	b	c	a	b	c
0 min.	12,84	0	0	12,17	0	0	20,54	0	0
15 "	11,65	1,19	12,16	10,46	1,71	17,52	18,95	1,59	16,29
30 "	10,97	1,87	19,11	9,26	2,91	29,81	17,50	3,04	31,14
45 "	10,24	2,60	26,57	8,02	4,15	42,52	16,40	4,14	42,41
60 "	9,72	3,12	31,88	6,91	5,26	53,89	15,17	5,37	55,01
75 "	9,22	3,62	36,99	6,19	5,98	61,26	14,40	6,14	62,90
90 "	8,63	4,21	43,02	5,39	6,78	69,46	13,70	6,84	70,07
105 "	8,16	4,68	47,82	4,85	7,32	74,99	13,15	7,39	75,71
120 "	7,68	5,16	52,72	4,36	7,81	80,01	12,65	7,89	80,83
135 "	7,32	5,52	56,40	4,11	8,06	82,57	12,23	8,31	85,13
	Odważ. 0,5010 g soli ~ 97,79 $\text{cm}^3$ 0,1 n jodu			Odważ. 0,5000 g soli ~ 97,61 $\text{cm}^3$ 0,1 n jodu			Odważ. 0,5000 g ~ 97,61 $\text{cm}^3$ 0,1 n jodu.		

\*) a: ilości  $\text{cm}^3$  0,1 n jodu, zawarte w 25  $\text{cm}^3$  cieczy; b: jod zużyty; c: % utlenionego  $\text{H}_3\text{PO}_2$ .



T a b l i c a 3\*).

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,5 n			0,75 n			1 n		
Czas	a	b	c	a	b	c	a	b	c
0 min.	12,84	0	0	12,84	0	8	12,84	0	0
15 "	8,90	3,94	40,36	7,75	5,09	52,15	5,99	6,85	69,98
30 "	7,82	5,02	51,43	5,86	6,98	71,51	4,76	8,08	82,55
45 "	5,94	6,90	70,69	4,78	8,06	82,57	3,81	9,03	92,26
60 "	4,93	7,91	81,04	4,10	8,74	89,54	3,54	9,30	95,01
75 "	4,35	8,49	86,98	3,70	9,14	93,64	3,32	9,52	97,26
90 "	3,90	8,94	91,59	3,48	9,36	95,89	3,20	9,64	98,45
105 "	3,70	9,14	93,64	3,32	9,52	97,53	3,13	9,71	99,20
120 "	3,45	9,39	96,20	3,20	9,64	98,76	3,07	9,77	99,82
135 "	3,35	9,49	97,22	3,12	0,72	99,58	3,01	9,83	100,43
Odważ. 0,5000 g soli ~ 97,61 cm <sup>3</sup> 0,1 n jodu.			T. s. co poprzednio			Odważ. 0,5014 g soli ~ 97,88 cm <sup>3</sup> 0,1 n jodu.			

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2 n			4 n		
Czas	a	b	c	a	b	c
0 min.	12,84	0	0	12,84	0	0
15 "	5,92	6,92	70,68	5,63	7,21	73,70
30 "	4,20	8,64	88,24	4,36	8,48	86,68
45 "	3,52	9,32	95,19	3,67	9,17	93,73
60 "	3,39	9,45	96,52	3,42	9,42	96,29
75 "	3,24	9,60	98,05	3,22	9,62	98,33
90 "	3,14	9,70	99,07	3,17	9,67	98,85
105 "	3,09	9,75	99,58	0,04	9,80	100,17
120 "	3,04	9,80	100,09	3,04	9,80	100,17
135 "	3,05	9,79	99,99	3,02	9,82	100,38
Odważ. 0,5015 g soli ~ 97,91 cm <sup>3</sup> 0,1 n jodu.			Odważ. 0,5012 g soli ~ 97,83 cm <sup>3</sup> 0,1 n jodu.			

T a b l i c a 4\*).

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2 n		
Czas	a	b	c
0 godz.	12,17	0	0
1 "	2,95	9,22	94,47
2 "	2,46	9,71	99,49
3 "	2,42	9,75	99,90
4 "	2,40	9,77	100,10
5 "	2,36	9,81	100,51
24 "	2,20	9,87	101,40
Odważ. 0,5000 g soli ~ 97,61 cm <sup>3</sup> 0,1 n jodu.			

\*) a: ilości cm<sup>3</sup> 0,1 n jodu, zawarte w 25 cm<sup>3</sup> cieczy; b: jod zużyty;  
c: % utlenionego H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub>.



Poza tem wykonałem jeszcze pomiary szybkości utleniania  $H_3PO_2$  w 2 n HCl, przyczem otrzymałem wyniki, w zasadzie zgodne z wynikami dla kwasu siarkowego. Utlenienie zachodziło jednak szybciej, niż z kwasem siarkowym, co prawdopodobnie pozostaje w związku z większym stopniem dysocjacji kwasu solnego.

### WYNIKI.

Jak z podanych tablic wynika, utlenianie  $H_3PO_2$  w roztworze dwuwęglanowym prawie nie zachodzi, zgodnie zresztą z wynikami Wolfa i Junga. W roztworach kwaśnych natomiast utlenienie zachodzi i to z szybkością, proporcjonalną do koncentracji kwasu (raczej koncentracji jonów wodorowych). Dla koncentracji niewielkich szybkość utleniania staje się tak mała, że nawet okres 10 godzin, przepisany przez Wolfa i Junga, może nie wystarczyć do całkowitego utlenienia  $H_3PO_2$ , i wyniki analizy wykonanej według ich metody mogą wypaść za niskie. Należy zatem w metodzie Wolfa i Junga, opisaney poprzednio, dodawać przynajmniej tyle kwasu siarkowego, aby roztwór nie był mniej, niż 0,5 n wzgl. tegoż kwasu.

Jeżeli zwiększamy koncentrację kwasu, to i szybkość utleniania rośnie: początkowo szybko, później słabiej i powyżej 0,75 n  $H_2SO_4$  utrzymuje się mniej więcej stała. Co więcej, po upływie dwóch godzin cała prawie ilość  $H_3PO_2$  ulega utlenieniu i w dalszym ciągu, jak to pokazuje tabl. 4, zużycie jodu (na dalsze utlenianie  $H_3PO_3$  na  $H_3PO_4$ ) staje się bardzo małe. Te zjawiska pozwalają mi na podanie następującej szybkiej metody miareczkowego oznaczania kwasu podfosforowego.

1. *Oznaczanie kwasu podfosforowego.* Do flaszki z korkiem doszlifowanym, aby uniknąć dopływu tlenu, który zwolna może utleniać  $H_3PO_2$  do  $H_3PO_3$ <sup>7)</sup>, przenosimy odważony kwas podfosforawy albo jego sól, rozpuszczamy w wodzie, zakwaszamy taką ilością kwasu siarkowego, aby jego stężenie po dolaniu roztworu jodu wahało się między 1 n — 2 n, i dodajemy odmierzoną ilość 0,1 n roztworu jodu. Nadmiar jodu powinien wynosić  $\frac{1}{4}$  do  $\frac{1}{3}$  ilości w  $cm^3$  roztworu jodu, potrzebnej do utlenienia  $H_3PO_2$  do  $H_3PO_3$ . Następnie zamykamy flaszkę korkiem i umieszczamy w miejscu ciemnym, o temperaturze 20°. W razie umieszczenia roztworu w świetle i obecności tlenu może przebiec reakcja:  $2HI + \frac{1}{2} O_2 = I_2 + H_2O^8)$ . Po upływie 2,5 do 3 godzin odmiareczkowujemy niezutyty jod. Różnica pierwotnej ilości jodu i znalezionej odpowiada ilości zużytego do utleniania jodu, z czego obliczamy ilość  $H_3PO_2$  ( $1 cm^3$  0,1 roztworu jodu utlenia 0,003302 g  $H_3PO_2$ ).

Tą metodą wykonałem oznaczenia  $H_3PO_2$  w moim preparacie i znalazłem wyniki, które podaję z wynikami analizy wagowej:



- I. Odważono 0,1000 g soli  
 $H_3PO_2$  obliczono z anal. wag. = 0,06446 g  $\sim$  64,46%  
 „ znaleziono miareczkowo = 0,06412 g  $\sim$  64,12%
- II. Odważono 0,1801 g soli  
 $H_3PO_2$  oblicz. = 0,11609 g  $\sim$  64,46%  
 „ znalezione = 0,11630 g  $\sim$  64,58%

Z przytoczonych danych wynika, że utlenianie wytworzonego w ciągu reakcji  $H_3PO_2$  w warunkach wyżej podanych zachodzi bardzo wolno. Nasuwa się możliwość oznaczania  $H_3PO_2$  obok  $H_3PO_3$  w sposób podany już w zasadzie przez Ruppą i Fincką, odrzucony następnie przez Wolfa i Junga, lecz zmodyfikowany w kierunku lepszej zgodności analiz. W tym celu wykonałem szereg prób, które doprowadziły do następujących wyników.

Szybkość utleniania kwasu fosforowego w roztworach kwaśnych zależy od ilości kwasu i od ilości jodu. Utlenianie w 2 n  $H_2SO_4$  nawet w obecności nadmiaru (o  $\frac{1}{3}$ ) jodu przebiega wolno (po 5 godzinach ulega utlenieniu około 7%). Jeżeli ilość jodu spadnie daleko poniżej ilości jodu, potrzebnej do całkowitego utlenienia  $H_3PO_2$  do  $H_3PO_4$ , szybkość reakcji spada również wydatnie (przy ilości jodu  $\frac{1}{12}$  potrzebnej do utlenienia po 5 godz. utlenia się około 1,3%). Wzrost dodatku kwasu siarkowego nieco zwiększa szybkość utleniania<sup>9)</sup>. Ta okoliczność jest dosyć niepomysłna dla oznaczania  $H_3PO_2$  obok  $H_3PO_3$ . Niemniej jednak następująca metoda pozwoliła mi przynajmniej w pewnym zakresie to zadanie rozwiązać. Oznaczenie to daje się wykonać z błędem poniżej 1% przynajmniej dla próbek, w których stosunek wagowy  $H_3PO_2 : H_3PO_3$  nie jest mniejszy niż 1 : 3. W razie stosunku bardziej niekorzystnego błąd rośnie. W mieszaninie 0,0554 g  $H_3PO_2$  + 0,4923 g  $H_3PO_3$  (stosunek około 1:9) znalazłem ilość  $H_3PO_2$  o 4% za dużą. Drugim ważnym warunkiem poprawnego wyniku analizy jest dodanie odpowiedniej nie za dużej ilości jodu. Mianowicie nadmiar jodu nie powinien być większy od  $\frac{1}{4}$  do  $\frac{1}{3}$  ilości jodu potrzebnej do utlenienia tylko  $H_3PO_2$  na  $H_3PO_3$ . Czas utleniania 2,5 godzin. Zbierając zatem powyższe wyniki i zastrzeżenia, ustaliłem następującą metodę oznaczania  $H_3PO_2$  obok  $H_3PO_3$ :

II. *Oznaczanie kwasu podfosforowego w obecności kwasu fosforowego.* W razie, jeżeli stosunek  $H_3PO_2$  do  $H_3PO_3$  nie jest mniejszy od 1:3, pobieramy do analizy dwie próbki. W jednej oznaczamy  $H_3PO_3$  według metody Wolfa i Junga, opisanej w wstępie. W drugiej oznaczamy kwas podfosforowy. Do odważonej próbki, rozpuszczonej w wodzie, dodajemy tyle 0,1 n roztworu jodu, aby jego ilość przekraczała o  $\frac{1}{4}$  do  $\frac{1}{3}$  ilości potrzebne do utlenienia wyłącznie kwasu podfosforowego na fosforowy. Następnie dodajemy tyle kwasu siarkowego, aby ostatecznie roztwór był względem kwasu 1 do 2 normalny, zamykamy szczelnie korkiem doszli-



fowanym i ustawiamy w ciemnym miejscu o  $t=20^{\circ}$ . Po upływie 2,5 godz. nadmiar jodu odmiareczkowujemy 0,1 n  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

Panu profesorowi dr. Tadeuszowi Estreicherowi, dyrektorowi I. Zakładu Chem. U. J. składam serdeczne podziękowania za umożliwienie mi wykonania tej pracy oraz cenną pomoc.

### Streszczenie.

Autor zbadał warunki utleniania kwasu podfosforowego w roztworach kwasu siarkowego i doszedł do następujących wyników:

1. Szybkość utleniania  $\text{H}_3\text{PO}_2$  na  $\text{H}_3\text{PO}_3$  w roztworach kwasu siarkowego rośnie wraz ze wzrostem stężenia kwasu. Jednak dla roztworów bardziej stężonych, począwszy od 1 n, wzrost staje się niewielki i proces utleniania w roztworach 1 n — 4 n  $\text{H}_2\text{SO}_4$  przebiega w przybliżeniu jednakowo.

2. Skoro kwas podfosforowy utlenił się całkowicie na kwas fosforowy, dalsze utlenianie wytworzonego  $\text{H}_3\text{PO}_3$  na kwas fosforowy przebiega wolno. Ten fakt umożliwia podanie szybkiej metody oznaczania  $\text{H}_3\text{PO}_2$ .

3. Dalsze badania pozwoliły ustalić warunki oznaczania  $\text{H}_3\text{PO}_2$  także i w obecności kwasu fosforowego.

### Zusammenfassung.

Der Verfasser untersuchte die Oxydation der unterphosphorigen Säure in Schwefelsäurelösungen und ist zu folgenden Schlüssen gelangt:

1. Die Oxydationsgeschwindigkeit von  $\text{H}_3\text{PO}_2$  zu  $\text{H}_3\text{PO}_3$  in nicht zu konzentrierten Schwefelsäurelösungen wächst mit zunehmender Konzentration der Säure. In konzentrierten Lösungen, von 1 n bis 4 n  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gleichen sich die Unterschiede ungefähr aus und der Oxydationsvorgang lässt sich annähernd, innerhalb der Versuchsfehler, durch dieselbe Kurve ausdrücken.

2. Nachdem  $\text{H}_3\text{PO}_2$  zu  $\text{H}_3\text{PO}_3$  oxydiert ist, geht die weitere Oxydation der entstandenen phosphorigen Säure nur langsam vor sich. Diese Tatsache ermöglicht die Ausarbeitung einer Methode zur schnellen  $\text{H}_3\text{PO}_2$ -Bestimmung.

3. Weitere Untersuchungen haben zur Feststellung der Bedingungen geführt, unter welchen die unterphosphorige Säure auch in Anwesenheit der phosphorigen Säure bestimmt werden kann.

I. Zakład Chemiczny Uniw. Jagiellońskiego,  
Kraków.



## P R Z Y P I S Y.

- 1) E. Rupp i A. Finck, Ber. 35, 3691 (1902); 2) B. D. Steele, Journ. Chem. Soc. London, 91, 1641 (1907), 93, 2203 (1908); 3) Orłow, Journ. Russ. Phys. Chem. Ges. 46, 535 (1914); 4) A. D. Mitchell, Journ. Chem. Soc. London, 123, 2241 (1923); 5) Boyer i Bauzil, Journ. de Pharm. et Chim. 18, 321 (1918); 6) L. Wolf i W. Jung, Z. anorg. Chem. 201, 337 (1931); 7) Rammelsberg, Ber. 1, 185 (1868); 8) Luther i Plotnikow, Z. phys. Chem. 61, 513 (1908); 9) Federlin, Z. phys. Chem. 41, 565 (1902).
-

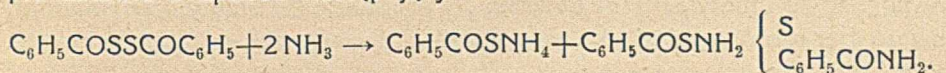


## O działaniu amin drugorzędowych na dwusiarczek dwubenzoylu.

Sur l'action d'amines secondaires sur le disulfure de dibenzoylu.

(Otrzymano 29.IV.1936)

Jeszcze w roku 1868 Engelhardt, Łaczynow i Małyszew<sup>1)</sup> zauważyli działanie amonjaku na dwusiarczek dwubenzoylu, powodujące wydzielanie się siarki oraz powstawanie aminy kwasu benzoowego i tiobenzoesanu amonowego. Następnie M. Busch i A. Stern<sup>2)</sup> opracowali to samo zagadnienie dokładniej, a Fromm<sup>3)</sup> potwierdził zgodność rezultatów wymienionych wyżej badaczy z wynikami, uzyskanymi przez siebie. Przebieg reakcji, podany przez Buscha i Sterna, można przedstawić w sposób następujący:



Działanie aniliny i  $\beta$ -naftyloaminy, a więc amin pierwszorzędowych, na dwusiarczek dwubenzoylu zostało zbadane również przez Buscha i Sterna<sup>2)</sup> oraz Fromma<sup>3)</sup>, którzy stwierdzili, że proces współdziałania tych substancyj jest analogiczny do reakcji z amonjakiem, a mianowicie:



Jak widać, działanie zarówno amonjaku, jak i amin pierwszorzędowych na dwusiarczki kwasowe można uważać za wyjaśnione; nikt dotychczas natomiast nie opisał współdziałania amin drugorzędowych z temi siarczkami. Tę właśnie pracę podjęliśmy i jej przebieg oraz rezultaty podajemy w przyczynku niniejszym.

Potrzebny do naszych celów, jako przedstawiciel dwusiarczków kwasowych, dwusiarczek dwubenzoylu był otrzymywany metodą, opisaną w części doświadczalnej, względnie prostą, łatwą i wydajną, lecz mającą, podobnie jak i sposób Bergmanna<sup>4)</sup>, tę wadę, że wraz z dwusiarczkiem powstaje ubocznie pewna ilość dwutiobenzoesanu benzylidenu ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{SCOC}_6\text{H}_5)_2$ ). Pozbycie się tej domieszki bez zniszczenia produktu głównego jest praktycznie prawie niewykonalne. Ponieważ, jak wiadomo, dwutiobenzoesan benzylidenu zachowuje się obojętnie nawet wobec stężonych roztworów amonjaku, przeto, sądząc, że nie będzie on również reagował z drugorzędowymi aminami, posiłowaliśmy się w naszych do-



świadczeniach dwusiarczkiem dwubenzoylu, zawierającym około 3,5% tej substancji. Nasze przypuszczenia co do biernego zachowania się domieszki okazały się zupełnie słuszne, gdyż nie tylko w produktach reakcji, poszukując starannie, nie znaleźliśmy żadnego związku, który mógłby pochodzić od dwutiobenzoesanu benzylidenu, lecz, przeciwnie, otrzymywaliśmy go, po przemianie dwusiarczku, w stanie prawie czystym.

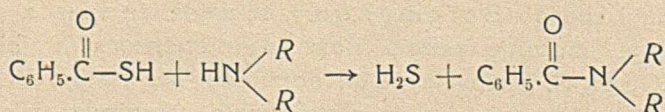
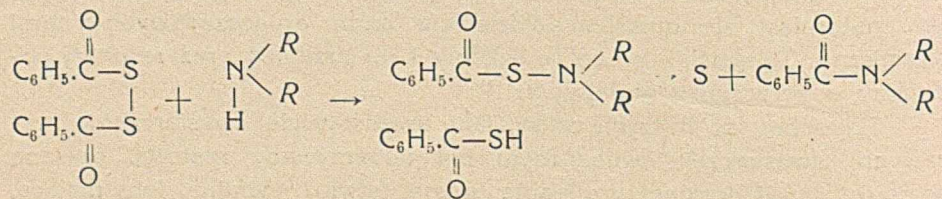
Reakcja pomiędzy dwusiarczkiem dwubenzoylu i *n*-dwupropylamina w roztworze benzenowym w temp. pokojowej przebiegała bardzo wolno; jako jej produkty otrzymaliśmy: N,N-*n*-dwupropylaminę kwasu benzoowego, kwas tiobenzoesowy, siarkę, niewielką ilość siarkowodoru oraz dwusiarczku dwubenzoylu.

Nienotowana w literaturze N,N-*n*-dwupropylamina kwasu benzoowego —  $C_6H_5CON(n-C_3H_7)_2$  — jest to bezbarwna ciecz oleista, wrząca w temp. 290—291° (746 mm Hg) i 156—156,5° (12 mm Hg).

Reakcja z temi samemi substancjami, prowadzona w roztworze benzenowym lub acetonowym na gorąco, miała, oczywiście, szybkość znacznie większą, produkty zaś, biorąc jakościowo, były identyczne.

Z ogrzewanych do wrzenia w roztworze benzenowym dwusiarczku dwubenzoylu i metyloaniliny powstawały produkty: N,N-metylofenyloamina kwasu benzoowego, siarka, siarkowodór, dwusiarczek dwubenzoylu oraz ślady kwasu benzoowego.

Z rezultatów obydwóch podanych wyżej doświadczeń wypływają teoretyczne wnioski następujące: reakcja pomiędzy aminami drugorzędowymi i dwusiarczkiem dwubenzoylu polega na wytworzeniu się dwupodstawionej przy azocie tioaminy kwasu benzoowego i kwasu tiobenzoesowego. Tioamina w chwili swego powstawania rozpada się na aminę kwasową i siarkę, a kwas tiobenzoesowy może reagować z wyjściową aminą, dając znowu aminę kwasową i siarkowodór. Wskutek tego procesu pewna ilość dwusiarczku dwubenzoylu pozostaje bez zmiany.



A więc procesy te mają pełną analogię ze zjawiskami, zachodzącymi między dwusiarczkiem kwasowymi i amonjakiem lub aminami pierwszorzędowymi.



Z badań naszych wynika także, że najpodatniejszą do przemiany okazała się *n*-dwupropyloamina, trudniej reagowała metyloanilina; dwufenyloamina natomiast, ogrzewana do wrzenia z dwusiarczkiem dwubenzoylu w roztworze ksylenu, zupełnie do reakcji nie weszła. Można by tedy na podstawie powyższej postawić wniosek ogólniejszy, że w warunkach, stosowanych przez nas, najlepiej reagują drugorzędowe aminy alifatyczne, gorzej aminy alifatycznoaromatyczne, zaś wcale nie reagują aminy czysto aromatyczne.

### CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA.

1. *Otrzymywanie dwusiarczku dwubenzoylu.* Dwusiarczek dwubenzoylu otrzymaliśmy w sposób następujący: 7 g  $K_2S \cdot 5H_2O$  rozpuszczaliśmy na gorąco w 500 cm<sup>3</sup> acetonu z dodatkiem 15 cm<sup>3</sup> wody. Po ostygnięciu roztworu wkraplaliśmy do niego, mieszając i chłodząc wodą, 4,9 g chlorku benzoylu w acetonie (stosunek: 1 mol  $K_2S$  : 1 mol  $C_6H_5COCl$ ). Po 24 godzinach został odessany osad KCl, aceton odparowany pod zmniejszonym ciśnieniem, a suchą pozostałość wyciągaliśmy dużą ilością wody. W postaci nierozpuszczonej pozostało niewiele stałego materiału barwy brudno żółtej. Uzyskany roztwór wodny, zawierający tiobenzoesan sodowy, utleniliśmy roztworem jodu w jodku potasowym. Podczas reakcji wypadł bledo różowy osad krystaliczny. Został on odessany, przemyty wodą, wysuszony, a następnie drogą wielokrotnej krystalizacji z gorącego acetonu doprowadzony do wyglądu śnieżno białego produktu krystalicznego. Mimo to jego temp. topnienia (126—128°) była o kilka stopni niższa od punktu topnienia czystych preparatów dwusiarczku dwubenzoylu. Próba, badana pod mikroskopem, wykazała obecność domieszki w postaci kryształków, przypominających swym wyglądem gałązki mchu, a charakterystycznych dla dwutiobenzoesanu benzyldenu. Takim dwusiarczkiem, zawierającym, jak później udało nam się stwierdzić około 3,5% dwutiobenzoesanu benzyldenu posługiwaliśmy się do niżej opisanych doświadczeń. W celu jego otrzymania przerobiliśmy ogółem 88 g  $K_2S \cdot 5H_2O$ , dostając 54 g potrzebnego nam preparatu, co stanowi 89% wydajności teoretycznej.

2. *Dwusiarczek dwubenzoylu i dwu-n-propyloamina.* Do 25 g dwusiarczku dwubenzoylu, rozpuszczonych w około 200 cm<sup>3</sup> benzenu, dolano 9,2 g (stos. 1:1) świeżo przedestylowanej dwu-*n*-propyloaminy (temp. wrz. 109,5—111°, 746 mm Hg). Roztwór żółkł odrazu i nieco się rozgrzał; po kilku godzinach poczęły wydzielać się z niego niewielkie ilości siarkowodoru. Po 5 dniach oddzielono od tego roztworu  $\frac{1}{4}$  całości, resztę zaś pozostawiono nadal w temp. pokojowej, w kolbie z chłodnicą powietrzną.

Wzięta próba została wyklócona z  $2n Na_2CO_3$ , poczem oddzieliliśmy roztwór wodny od benzenowego. Roztwór wodny o barwie intensywnie żółtej odparowano na łaźni wodnej do sucha, pozostałość została wyciągnięta bezwodnym alkoholem, po jego zaś odparowaniu otrzymaliśmy pomarańczowy osad w postaci igiełek, mający bardzo znaczne podobieństwo do kryształków tiobenzoesanu sodowego. Rozpuściliśmy go w wodzie i utleniliśmy roztworem jodu w jodku potasowym, otrzymując biały osad krystaliczny, który po przekrystalizowaniu z gorącego acetonu tak



na podstawie swego wyglądu pod mikroskopem, temp. topn. około  $130^{\circ}$ , jak i własności dawania z odrobiną sody powyżej swej temp. topn. czerwonej cieczy, okazał się dwusiarczkiem dwubenzoylu. W ten sposób zatem została ustalona w pobranej próbie obecność kwasu tiobenzoesowego.

Z porcji głównej roztworu benzenowego siarkowodor przestał się wydzielać dopiero po 44 dniach; odsączono od znajdujących się na dnie kryształków siarki i wyklócano w ciągu kilku godzin ze świeżo zredukowanymi wiórkami miedzianymi—tą drogą usunęliśmy z roztworu zarówno rozpuszczoną w nim siarkę, jak i kwas tiobenzoesowy. Po odparowaniu benzenu pozostała gęsta ciecz oleista z niewielką ilością osadu krystalicznego. Osad został odesany i oczyszczony przez krystalizację z acetonu. Pokazało się, że była to mieszanina niewielkiej ilości dwusiarczku dwubenzoylu z produktem o temp. topn.  $139,5 - 140,5^{\circ}$ . Ten, zmieszany z dwutiobenzoesanem benzylidenu, topniał bez zmiany, co świadczyło, że jest to właśnie dwutiobenzoesan benzylidenu, znajdujący się jako domieszka w używanym przez nas do reakcji dwusiarczku dwubenzoylu.

Ciecz oleista została poddana destylacji, najprzód pod ciśn. 12 mm Hg, wrząc w temp.  $156 - 156,5^{\circ}$ , następnie pod ciśn. zwykłym (746 mm Hg), destylując się w granicach temp.  $288 - 293^{\circ}$ , główna zaś frakcja w temp.  $290 - 291^{\circ}$ .

Analizy na azot dały wyniki następujące:

I. Z 0,1901 g produktu otrzymano 12 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub>, 746,8 mm Hg, *t* 21<sup>o</sup>.

II. Z 0,1290 g „ „ 7,8 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub>, 744,0 mm Hg, *t* 20<sup>o</sup>.

Dla C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>ON obliczono N — 6,83%.

znaleziono I N — 7,02%.

II N — 6,89%.

Dane powyższe są wystarczające do stwierdzenia, że badana substancja jest to N.N-*n*-dwupropyloamina kwasu benzooesowego.

20 g dwusiarczku dwubenzoylu i 7,37 g *n*-dwupropyloaminy (stos. 1:1) w 150 cm<sup>3</sup> benzenu ogrzewano do wrzenia z chłodnicą odwróconą aż do zaprzestania wydzielania się siarkowodoru, co nastąpiło po 7,5 godzinach. Roztwór wyklócano z 2n Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; warstwę wodną, słabo zabarwioną na kolor żółty, wyparowano do sucha, otrzymując, oprócz sody, bardzo nieznaczny ilość typowych pomarańczowych kryształków tiobenzoesanu sodowego. Z warstwy benzenowej po wyparowaniu rozczynnika uzyskaliśmy ciecz oleistą oraz osad krystaliczny. Ciecz została utożsamiona z otrzymaną w doświadczeniu poprzednim N,N-*n*-dwupropyloaminą kwasu benzooesowego, osad stanowił dwusiarczek dwubenzoylu z domieszką dwutiobenzoesanu benzylidenu.

4 g dwusiarczku dwubenzoylu i 1,5 g *n*-dwupropyloaminy (stos. 1:1) w 100 cm<sup>3</sup> suchego acetonu ogrzewano do wrzenia z chłodnicą odwróconą w ciągu 18 godzin, do końca wydzielania się siarkowodoru. W czasie ogrzewania następowały zmiany barwy roztworu: od żółtej po



czątkowo przez zieloną, niebieską do granatowej. Po odparowaniu acetonu i oczyszczeniu otrzymanych produktów były one identyczne z substancjami, które powstały w doświadczeniach poprzednich.

3. *Dwusiarczek dwubenzoylu i metyloanilina.* 20 g dwusiarczku dwubenzoylu i 7,8 g metyloaniliny (stos. 1 : 1) w 150 cm<sup>3</sup> benzenu ogrzewano do wrzenia z chłodnicą odwróconą w ciągu 27 godzin, aż do przestania wydzielania się siarkowodoru. Benzen oddestylowano; pozostała jasno żółta ciecz oleista z osadem siarki. Po odsączeniu osadu ciecz, mającą odczyn kwaśny, wyklócono z 2n Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, otrzymując z tego roztworu po zakwaszeniu kwasem solnym ślady kwasu benzoowego; a następnie wyciągano kilkakrotnie na gorąco eterem naftowym. Otrzymana z wyciągów po odparowaniu eteru naftowego ciecz, pobudzona przez pocieranie pręcikiem szklanym, po pewnym czasie zakryształowała. Przez traktowanie tego materiału zimnym alkoholem wyodrębniliśmy z niego niewielkie ilości nierozpuszczalnego w tym rozpuszczniku dwusiarczku dwubenzoylu; poczem pozostałość przekryształowaliśmy kilkakrotnie z eteru naftowego, otrzymując w wyniku lśniące, białe kryształki w postaci pryzmatów o temp. topn. 57,5 — 59°. Po stwierdzeniu, że powyższa substancja rozpuszcza się w gorącej wodzie, jest bardzo łatwo rozpuszczalna w alkoholu etylowym, dobrze w eterze naftowym, w benzynie, wykonaliśmy z nią próbę Liebermanna<sup>5)</sup>, zastosowaną przez C. Neundlingera<sup>6)</sup> do charakterystyki N,N-metylofenyloaminy kwasu benzoowego. 2 g substancji, rozpuszczonej w roztworze alkoholowym wodorotlenku potasowego, destylowano z parą wodną, ciecz oleistą z destylatu wyciągnięto eterem; do pozostałego po jego odparowaniu produktu (0,9 g) dodano stałego azotynu sodowego; po kilkunastu godzinach zadano stęż. kwasem siarkowym i kawałeczkiem fenolu — silnie ogrzano; gdy następnie mieszaninę rozcieńczono wodą i zalkalizowano, wystąpiło zabarwienie niebieskie. Ten dodatni wynik próby oraz zgodna z danymi literatury temp. topn. świadczą, że mieliśmy do czynienia z N,N-metylofenyloaminą kwasu benzoowego.

4. *Dwusiarczek dwubenzoylu i dwufenyloamina.* 4 g dwusiarczku dwubenzoylu i 2,5 g dwufenyloaminy (stos. 1 : 1) w 100 cm<sup>3</sup> ksylenu ogrzewano do wrzenia przez 6 godzin. W tym czasie żadnych zmian w wyglądzie cieczy nie zauważyliśmy, ani nie stwierdziliśmy wydzielania się siarkowodoru. Po oddestylowaniu ksylenu z pozostałości wyciągnęliśmy zimnym alkoholem około 2,5 g dwufenyloaminy; resztę zaś, w alkoholu nierozpuszczalną, stanowił dwusiarczek dwubenzoylu w ilości 3,8 g.

### Streszczenie.

W pracy niniejszej zostało zbadane współdziałanie pewnych amin drugorzędowych z dwusiarczkiem dwubenzoylu. Reakcja z *n*-dwupropy-



loaminą dała w wyniku bezpośrednim nienotowaną dotychczas w literaturze N,N-*n*-dwupropyloaminę kwasu benzoowego, ciecz o temp. wrz. 290—291° (746 mm Hg) i 156—156,5° (12 mm Hg) oraz kwas tiobenzoowy. Z metyloaniliny i dwusiarczku dwubenzoylu wytworzyła się N,N-metylofonyloamina kwasu benzoowego i kwas tiobenzoowy. Dwufenyloamina do reakcji nie weszła. Procesy, jakie zachodziły, są analogiczne do zjawisk, obserwowanych podczas działania amonjaku lub amin pierwszorzędowych na siarczki kwasowe. Nadto należy stwierdzić, że drugorzędowe aminy alifatyczne reagują najłatwiej, alifatycznoaromatyczne trudniej, aminy zaś czyste aromatyczne w warunkach stosowanych w pracy niniejszej nie reagują zupełnie.

Zakład Chemii Organicznej  
Politechniki Warszawskiej.

---

### R é s u m é.

Les auteurs ont étudié la réaction du disulfure de dibenzoyle avec quelques amines secondaires. Avec la *n*-dipropyl-amine on a obtenu comme produit direct de la réaction le N,N-*n*-dipropyl-amide benzoïque, liquide encore pas décrit [Éb. 290—291° (746 mm Hg), 156—156,5° (12 mm Hg)] et l'acide thiobenzoïque. Le même acide et le N,N-méthyl-phényl-amide benzoïque se forment dans la réaction avec la méthylaniline. La diphényl-amine n'entre pas en réaction avec le disulfure de benzoyle. Les phénomènes accompagnant la réaction sont analogues à ceux qui ont lieu quand on fait agir sur les disulfures d'acides l'ammoniaque ou bien les amines primaires. On peut constater en outre, que la réaction avec les amines secondaires aliphatiques est la plus facile, qu'elle l'est moins avec les alcoyl-aryl-amines et que les amines secondaires aromatiques dans les conditions de notre travail ne réagissent point avec le disulfure de dibenzoyle.

Laboratoire de Chimie Organique  
de l'École Polytechnique de Varsovie.

---

### P R Z Y P I S Y.

1) Engelhardt, Latshinoff, Malyscheff, Z. 14, 353 (1868); 2) M. Busch, A. Stern, B. 29, 2148 (1896); 3) Fromm, A. 348, 144 (1906); 4) Bergmann, B. 53, 979 (1920); 5) Liebermann, B. 3, 457 (1870); 7, 287, 800 (1874); 6) C. Neudlinger, A. 409, 185 (1915).

---



## Badania nad własnościami dwóch odmian nitrogliceryny.

Recherches sur les propriétés des deux modifications de la nitroglycérine.

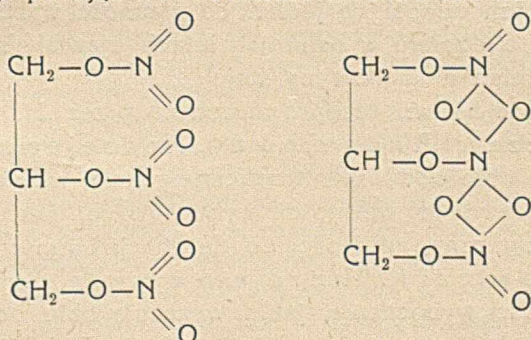
(Otrzymano 29.IV.1936)

Jakkolwiek nitrogliceryna znana była od szeregu lat<sup>1)</sup> — to jednak dopiero z początkiem bieżącego stulecia wszczęte zostały dokładne badania, mające na celu ściśle oznaczenie pewnych stałych fizycznych i wybuchowych nitrogliceryny ciekłej i stałej. Prace te przyczyniły się do wykrycia dwóch odmian polimorficznych nitrogliceryny stałej. Po raz pierwszy spostrzeżenia te notuje H. Kasta<sup>2)</sup>, podając, że nitrogliceryna jest substancją polimorficzną, monotropową, wykazującą punkty krzepnięcia 2,1° i 13,2°.

Zupełne potwierdzenie spostrzeżeń H. Kasta i rozszerzenie badań nad wielopostaciowością nitrogliceryny przynoszą prace H. Hibberta<sup>3)</sup>.

Autor ten ustala punkty krzepnięcia odmiany nietrwalej na 1,8°, a odmiany trwałej na 12,9°, podając jednocześnie sposoby otrzymywania obu odmian. Hibbert wygłasza początkowo przypuszczenie, że zjawisko istnienia dwóch odmian nitrogliceryny polega na izomerji fizycznej, w następnej jednak pracy<sup>4)</sup> skłania się ku pogładowi, że zachodzą tu zjawiska, związane z izomerją chemiczną.

Istnienie dwu odmian nitrogliceryny tłumaczy odmienną budową obu izomerów, podając równocześnie możliwe ich wzory:



Zakłada mianowicie, że w nitroglicerynie ciekłej znajdują się obie odmiany równocześnie, przyczem ustala się między nimi pewien stan równowagi, zależny od czynników zewnętrznych, między innymi od temperatury.



W preparacie świeżo przygotowanym przeważa odmiana nietrwała, która z czasem — pod wpływem pewnych czynników — zanika, przechodząc w odmianę trwałą.

W ostatnich czasach badania nad własnościami obu odmian nitrogliceryny wznowione były przez Dzierzkowicza i Andrejewa<sup>5)</sup>.

Krótką wzmiankę o obu odmianach nitrogliceryny znajdujemy w pracy A. Hantzsch<sup>6)</sup>, który zalicza nitroglicerynę do grupy t. zw. homochromoizomerów, to jest związków, występujących pod postacią kilku odmian bezbarwnych lub też jednakowo zabarwionych, wykazujących jednakowe widmo absorbcyjne. Istnienie homochromoizomerów opiera autor na różnicach w stereochemicznej budowie odmian.

Budowa krystaliczna obu odmian została zbadana przez Hibberta<sup>7)</sup> do który jednocześnie potwierdził poprzednie badania Flinka<sup>8)</sup> odnośnie budowy krystalicznej odmiany trwałej. Odmiana nietrwała krystalizuje w układzie trójskośnym, odmiana trwała w układzie rombowym.

Zjawiska ciepła, związane z przemianą odmiany nietrwałej w trwałą, zostały zbadane przez H. Hibberta i G. P. Fullera<sup>9)</sup>.

Badania ich, przeprowadzone w kalorymetrze lodowym Bunsena, dały następujące wyniki:

Ciepło krzepnięcia odmiany trwałej—33,2 kal/g.

Ciepło krzepnięcia odmiany nietrwałej—5,2 kal/g.

Ciepło przemiany odmiany nietrwałej w trwałą—28,0 kal/g.

Wartości te różnią się od poprzednio określonych wartości ciepła krzepnięcia odmiany trwałej: Beckerrhin<sup>10)</sup> znalazł w tym przypadku 33,34 kal/g, a Nauckhoff<sup>8, 11)</sup> — 23,1 kal/g.

Ciepło właściwe nitrogliceryny ciekłej wynosi według Nauckhoffa — 0,356, a nitrogliceryny stałej (odmiana trwała) — 0,315.

Własności wybuchowe nitrogliceryny były przedmiotem licznych badań. Większość ich odnosi się jednak do własności wybuchowych nitrogliceryny ciekłej, a dopiero w ostatnich latach zjawiały się prace, dotyczące dwóch odmian nitrogliceryny stałej.

Na podstawie badań, przeprowadzonych przez H. Hibberta<sup>7)</sup>, Dzierzkowicza i Andrejewa<sup>5)</sup>, Andrejewa<sup>12)</sup> i Wöhlera<sup>13)</sup>, wynika, że obie odmiany nitrogliceryny stałej różnią się wzajemnie pod względem pewnych własności wybuchowych, jak np. wrażliwości na bodźce mechaniczne, zdolności do detonacji i innych.

Dzierzkowicz i Andrejew wysuwają przypuszczenie, że odmienne własności wybuchowe, jakie wykazują obie odmiany nitrogliceryny w fazie stałej, występują także i w fazie ciekłej. Przyjmując założenie Hibberta o współistnieniu obu odmian w fazie ciekłej, starają się ci badacze wyjaśnić znane zjawisko zmienności własności wybuchowych nitrogliceryny ciekłej i żelatyny wybuchowej, określane mianem starzenia się tych materiałów wybuchowych.



Celem pracy niniejszej było poznanie warunków powstawania i trwałości dwóch odmian nitrogliceryny, poznanie ich własności wybuchowych, a następnie zbadanie drogą analizy termicznej układów dwuskładnikowych, zawierających obok nitrogliceryny pewne azotany organiczne, nitrozwiązki aromatyczne i substancje, odgrywające rolę stabilizatorów lub żelatynizatorów, jak np. dwufenyloamina, podstawione pochodne mocznika i inne.

### CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA.

Do wszystkich doświadczeń, opisanych w tej pracy, posługiwałem się nitrogliceryną, przygotowaną laboratoryjnie przez estryfikowanie gliceryny mieszankami nitrującymi.

Jako materiał wyjściowy służyła gliceryna, marki handlowej „Dynamitowa“, którą — celem uwolnienia od poligliceryny — poddawałem destylacji próżniowej pod ciśnieniem 4—6 mm słupa rtęci.

Estryfikację przeprowadzano w temperaturze 7° — 12°, używając sześciokrotnej ilości mieszanki nitracyjnej na wagę gliceryny. Skład mieszanki odpowiadał:  $H_2SO_4$  — 59,46%;  $HNO_3$  — 40,07%;  $H_2O$  — 0,47%.

Surową nitroglicerynę — po oddzieleniu od kwasów — przemywano wielokrotnie wodą, następnie 2%-wym roztworem sody, a pod koniec znów wodą destylowaną. Odkwaszony w ten sposób produkt suszono w eksykatorach próżniowych nad chlorkiem wapnia przez osiem dni. Otrzymana nitrogliceryna miała lekko żółte zabarwienie i wykazywała punkt krzepnięcia 12,6°.

Otrzymywanie preparatu chemicznie czystego polegało na dwukrotnej krystalizacji z fazy ciekłej. Krystalizację przeprowadzałem w ten sposób, że próbkę nitrogliceryny oziębiałem do temperatury około 5° niższej od temperatury krzepnięcia, po czym zaszczebiałem kryształem odnośnej odmiany. Stosując energicznie mieszanie kierowałem przebiegiem krystalizacji w ten sposób, by otrzymać bardzo drobne kryształy. Pierwsze kryształy zarodcze otrzymywałem według metody Hibberta, a mianowicie: kryształy odmiany wyżej krzepnącej przez oziębienie do —40° nitrogliceryny z domieszką mączki drzewnej i suchej saletry sodowej; odmianą niżej krzepnącą przez oziębienie nitrogliceryny z drobno tłuczoną watą szklaną.

Oczyszczony przez dwukrotną krystalizację preparat wykazywał wartości odpowiadające chemicznie czystej nitroglicerynie.

Oznaczenie azotu, przeprowadzone metodą nitrometryczną w nitrometrze Lunggo-Horna, wykazało średnio z trzech próbek 18,51% N (teoretycznie 18,50%). Punkt krzepnięcia preparatu oczyszczonego wynosił 13,0° dla odmiany trwałej.

Oczyszczoną nitroglicerynę krystaliczną przechowywałem w eksykatorach nad chlorkiem wapnia w termostatach o temperaturze 0°. Kryształy obu odmian nitrogliceryny służyły do następnych badań jako kryształy zarodcze.

Przechowując odmianę niżej krzepnącą nitrogliceryny stałej przekonałem się, że odmiana ta wykazuje znacznie większą trwałość, niż to zaobserwowali Hibbert, a później Dzierzkowicz i Andrejew. Po 4-miesięcznym przechowywaniu w termostacie o temperaturze 0° nie zauważyłem żadnych zmian, wskazujących na samorzutną przemianę w odmianę wyżej krzepnącą.



Liczne doświadczenia nie potwierdziły również poprzednich spostrzeżeń H i b b e r t a o małej trwałości odmiany niżej krzepnącej, otrzymanej z nitrogliceryny, poprzednio zestalonej w odmianie wyżej krzepnącej. Okazało się bowiem, że podstawowym czynnikiem decydującym o trwałości badanych próbek jest odpowiednie zabezpieczenie nitrogliceryny przed przypadkowymi zaszczepieniami.

Nitrogliceryna, jako substancja monotropowa, podlegać może tylko przemianie jednokierunkowej; t. zn. odmiana nietrwała, niżej krzepnąca, przemieniać się może w odmianę trwałą, wyżej krzepnącą. Po przypadkowym zaszczepieniu odmiany niżej krzepnącej odmianą wyżej krzepnącą cała próbka przechodzi w tę drugą; zaszczepienie natomiast odmiany wyżej krzepnącej odmianą niżej krzepnącą pozostaje bez wpływu na badaną próbę.

W dalszym ciągu badań wstępnych starałem się określić wpływ pewnych substancji, dodawanych do nitrogliceryny, na zdolność tworzenia się bądź jednej, bądź drugiej odmiany nitrogliceryny stałej. Pod uwagę brałem przedewszystkiem substancje, wchodzące najczęściej obok nitrogliceryny w skład prochów i materiałów wybuchowych.

Doświadczenia te przeprowadzałem w ten sposób, że do próbki nitrogliceryny—poprzednio niekrystalizowanej—dodawałem 10% substancji; po zmieszaniu oziębiałem próbkę do temperatury  $-40^{\circ}$ , a pocierając pręcikiem szklanym, wywoływałem krystalizację. Kryształkiem zestalonej mieszaniny zaszczepiałem oddzielną próbkę nitrogliceryny, poprzednio niekrystalizowanej, oziębionej do temperatury  $0^{\circ}$ ; badając punkt krzepnięcia tej drugiej, określałem, w jakiej odmianie krystalizowała pierwotna próbka nitrogliceryny zmieszanej z dodaną substancją.

Z każdą substancją wykonałem dziesięć doświadczeń; wyniki ich, ujęte procentowo, przedstawia tabl. 1.

Jak wynika z powyższej tablicy, krystalizację wyłącznie jednej z odmian otrzymano jedynie w próbkach, zawierających trójnitrobenzen, uretany, ziemię okrzemkową i nitrocelulozę. Odmiana niżej krzepnąca powstaje w próbkach, zawierających obok nitrogliceryny: uretan, fenylouretan i nitrocelulozę; natomiast obecność ziemi okrzemkowej lub trójnitrobenzenu powoduje krystalizację nitrogliceryny w odmianie wyżej krzepnącej. Stosując inne substancje nie otrzymałem wyników ściśle oznaczonych prawdopodobieństwo otrzymania jednej z odmian nitrogliceryny wyrażają procentowo wyniki tablicy 1. Badania nad trwałością wpływu substancji dodawanej na zdolność krystalizacji nitrogliceryny w jednej tylko odmianie wykazały, że wpływ ten nie jest trwały, znika bowiem, jeśli występują czynniki, działające silniej. Jeśli np. oziębioną próbkę mieszaniny nitrogliceryny z substancją, powodującą krystalizację w jednej odmianie, zaszczepić drugą odmianą—to substancja dodana nie wywiera żadnego wpływu na krystalizację, i nitrogliceryna krzepnie w odmianie, którą ją zaszczepiono. Tak więc z mieszaniny



T a b l i c a 1.

Substancja dodawana	Wywołuje krystalizację odmiany	
	niżej krzepnącej	wyżej krzepnącej
Dwufenyloamina . . . . .	50%	50%
Centralit etylowy . . . . .	70,,	30,,
Centralit metylowy . . . . .	80.	20,,
Ftalid . . . . .	50,,	50,,
Uretan . . . . .	100,,	0.
Fenylouretan . . . . .	100,,	0,,
Heksogen . . . . .	90,,	10,,
Tetryl . . . . .	90,,	10,,
Pentryt . . . . .	60,,	40,,
Nitroerytryt . . . . .	nie krystaliz.	nie krystaliz.
Trójnitrobenzen . . . . .	0,,	100,,
Dwunitrobenzen . . . . .	80,,	20,,
Trotyl . . . . .	20,,	80,,
Dwunitrotoluen . . . . .	nie krystaliz.	nie krystaliz.
Nitroceluloza BK D . . . . .	100,,	0,,
„ BS <sub>2</sub> B . . . . .	100,,	0,,
Ziemia okrzemkowa . . . . .	0,,	100,,

nitrogliceryny z trójnitrobenzenem, zaszczepionej odmianą niżej krzepnącą, wykrystalizowuje się odmiana niżej krzepnąca, mimo, że obecność trójnitrobenzenu sprzyja powstawaniu odmiany wyżej krzepnącej.

Spostrzeżenia te pozwalają podczas badań układów dwu- i wieloskładnikowych, zawierających nitroglicerynę, na uniezależnienie krystalizacji nitrogliceryny od wpływu pozostałych składników i na prowadzenie jej w żądanym kierunku przez dodawanie odpowiednich kryształków zarodczych.

Pod koniec przeprowadziłem badania, których celem było poznanie i porównanie własności wybuchowych dwu odmian nitrogliceryny stałej, jako też sprawdzenie pewnych przypuszczeń Dzierzkowicza i Andrejewa, dotyczących własności wybuchowych nitrogliceryny ciekłej. Wyrażone przez tych autorów poglądy o własnościach wybuchowych nitrogliceryny opierają się na założeniu H. Hibberta o chemicznej izomerji nitrogliceryny i o współistnieniu obu odmian także i w fazie ciekłej. Ponieważ dalszym następstwem tych założeń jest przyjęcie przypuszczenia, że w nitroglicerynie ciekłej, otrzymywanej przez bezpośrednie stopienie jednej z dwu odmian stałych, występuje przewaga tej odmiany, w której poprzednio nitrogliceryna była zestalona, przygotowanie próbek do oznaczania własności wybuchowych nitrogliceryny ciekłej przeprowadzałem w ten sposób, by zapewnić przewagę jednej z odmian w próbce, przeznaczonej do badań.



Wobec tego do pomiarów własności wybuchowych nitrogliceryny ciekłej używałem trzech próbek, a mianowicie:

1) Nitrogliceryny, otrzymanej przez stopienie bezpośrednio przed pomiarem odmiany wyżej krzepnącej, a zatem z przewagą tej odmiany.

2) Nitrogliceryny, otrzymanej przez stopienie bezpośrednio przed pomiarem odmiany niżej krzepnącej.

3) Nitrogliceryny, świeżo otrzymanej, niekryształizowanej.

Podczas, badań z nitrogliceryną stałą miałem na uwadze wpływ wielkości kryształów na kształtowanie się własności wybuchowych. Ponieważ oddzielenie luźnych kryształów nitrogliceryny i użycie ich do badań okazało się bardzo trudne, wszystkie badania zostały przeprowadzone na nitroglicerynie w stanie skupień drobno kryształicznych.

Badania własności wybuchowych obejmowały: pomiar wrażliwości na uderzenie, pomiar wydęcia w bloku ołowianym i pomiar prędkości detonacji.

*Wrażliwość na uderzenie.* Badania te były wykonane na kafarku, zaopatrzonym w stemple systemu Kasta powierzchni 0,5 cm<sup>2</sup>. Celem uniknięcia wpływu temperatury na wynik pomiarów badania nitrogliceryny ciekłej, jak i obu odmian nitrogliceryny stałej, przeprowadzano stałe w temperaturze 0°.

Próbę przeprowadzano, posługując się ciężarem 1 kg i 2 kg; przytem jako wynik notowano najmniejszą wysokość, przy której następowało 10% i 50% wybuchów na ogólną ilość prób. Wyniki pomiarów przedstawia tabl. 2.

Wyniki wykazują, że między odmianami stałymi różnice wrażliwości zarysowują się dosyć wyraźnie; odmiana trwała wykazuje przytem większą wrażliwość, niż odmiana nietrwała (niżej krzepnąca).

T a b l i c a 2.

Rodzaj próbek nitrogliceryny	1 kg				2 kg				średnia praca w kg m/cm <sup>2</sup>	
	10%		50%		10%		50%		10%	50%
	mm	kgm/cm <sup>2</sup>	mm	kgm/cm <sup>2</sup>	mm	kgm/cm <sup>2</sup>	mm	kgm/cm <sup>2</sup>		
Stała (P. k. 13,0°)	270	0,54	300	0,60	120	0,48	175	0,70	0,510	0,650
Stała (P. k. 1,9°)	310	0,62	385	0,76	160	0,64	200	0,80	0,630	0,784
Ciekła po stopieniu odmiany trwałej .	30	0,06	50	0,10	25	0,10	30	0,12	0,080	0,110
Ciekła po stopieniu odmiany nietrwałej	30	0,06	50	0,10	25	0,10	30	0,12	0,080	0,110
Ciekła świeżo przyrządzona	30	0,06	50	0,10	25	0,10	30	0,12	0,080	0,110



Okazuje się ponadto, że w granicach dokładności metody nie dają się zauważyć różnice wrażliwości różnych próbek nitrogliceryny ciekłej.

*Wydęcie w bloku ołowianym.* Pomiar wydęcia w bloku ołowianym został wykonany w warunkach, różniących się nieco od warunków normalnych. Różnica polegała na posługiwaniu się słabszą albo silniejszą przybitką, niż to ma zastosowanie w normalnych warunkach pomiaru. Celem tych zmian było sprawdzenie przypuszczeń Dzierzkowicza i Andrejewa o łatwiejszej detonacji odmiany nietrwałej podczas prób pod przybitką piaskową. Badania wydęcia w bloku ołowianym były wykonane w dwu serjach prób. W pierwszej serji doświadczeń stosowano przybitkę słabą, utworzoną przez słup piasku wysokości 60 mm.

W drugiej serji doświadczeń za przybitkę służył 10%-owy roztwór gliceryny, którym wypełniano otwór bloku. Temperaturę bloków w obu serjach doświadczeń utrzymywano w granicach od  $-2,2^{\circ}$  do  $-5,0^{\circ}$ .

Uzyskane wyniki przedstawia tabl. 3, podająca wydęcia (w  $\text{cm}^3$ ) jako wartości średnie z trzech pomiarów. Od wartości wydęcia, otrzymanego bezpośrednio po pomiarze, odejmowano  $60 \text{ cm}^3$ , jako objętość bloku przed pomiarem.

T a b l i c a 3.

Rodzaj próbki	Przybitka piaskowa		Przybitka wodna	
	wydęcie średnie	odchylenia	wydęcie średnie	odchylenia
Nitrogliceryna stała P. k. $13^{\circ}$ . . . . .	390	-10 -5	635	-15 -20
Nitrogliceryna stała P. k. $1,9^{\circ}$ . . . . .	391	-5 -5	630	-25 -20
Nitrogliceryna ciekła po stopieniu odmiany trwałej . . . . .	393	-5 -10	510	-15 -5
Nitrogliceryna ciekła po stopieniu odmiany nietrwałej . . . . .	390	-5 -5	510	-15 -10
Nitrogliceryna świeżo przyrządzona. . . . .	395	-5 -5	510	-15 -15

Jak wynika z powyższej tablicy, wartości wydęcia zależą od rodzaju przybitki. Zjawisko to jest zrozumiałe, gdyż wielkość wydęcia zależy nie tylko od ilości i temperatury gazów, ale także od czasu, w ciągu którego gazy powybuchowe rozprężają się i wykonują pracę rozszerzenia otworu bloku. Uzyskane wyniki wskazują, że w granicach dokładności metody nie ma istotnych różnic ani między dwiema odmianami stałymi, ani między różnymi próbkami nitrogliceryny ciekłej. Różnica między wartościami uzyskanymi dla nitrogliceryny stałej i ciekłej wskazywać może jedynie, że w przypadku nitrogliceryny stałej następuje pełna detonacja. Fakt ten



potwierdza znane spostrzeżenie o większej zdolności detonacji substancji krystalicznych w porównaniu z ciekłymi lub plastycznymi.

*Prędkość detonacji.* Badanie prędkości detonacji przeprowadzano metodą Dautriche'a.

Materiał badany umieszczano w rurach szklanych o średnicy wewnętrznej 24 mm i o grubości ścianek 1 mm. Do badań używano lontu z kwasem pikrynowym o prędkości detonacji 6630 m/s. Wszystkie próbki, a więc obie odmiany nitrogliceryny stałej, jak i nitroglicerynę ciekłą pobudzano do detonacji jedynie splonąką Nr. 8.

Przeźrzeń pomiarowa wynosiła we wszystkich pomiarach 200 mm.

Przed przestrzenią pomiarową znajdowała się warstwa badanego materiału, stanowiąca przestrzeń rozbiegową, długości 250 mm.

Wszystkie próby przeprowadzano w temperaturze  $-2,0^{\circ}$ .

T a b l i c a 4.

R o d z a j p r ó b k i	średnia prędkość detonacji w m/sek.	Ilość pomiarów
Nitrogliceryna stała P. k. $13,0^{\circ}$ . . . . .	8220	3
Nitrogliceryna stała P. k. $1,9^{\circ}$ . . . . .	8190	3
Nitrogliceryna ciekła po stopieniu odmiany trwałej . . . . .	7980	2
Nitrogliceryna ciekła po stopieniu odmiany nietrwałej. . . . .	8040	3
Nitrogliceryna ciekła świeżo przyrządzona . . . . .	7960	2

Wyniki, przedstawione w tabl. 4, wykazują dużą stosunkowo zgodność wartości prędkości detonacji obu odmian nitrogliceryny stałej. Uwzględniając dokładność zastosowanej metody, przyjęć można, że wartości prędkości detonacji obu odmian nitrogliceryny stałej nie wykazują istotnych różnic. Do tych samych wniosków prowadzi porównanie wartości prędkości detonacji badanych próbek nitrogliceryny ciekłej. Porównywując zachowanie się nitrogliceryny stałej i ciekłej można zauważyć jedynie niewielką różnicę wartości prędkości detonacji.

Wyniki, uzyskane w przeprowadzonych badaniach, pozwalają na stwierdzenie, że obie odmiany nitrogliceryny stałej wykazują jednakowe wartości prędkości detonacji i wyłączenia w bloku ołowianym; jedynie gdy chodziło o wrażliwość, bardziej czułą okazała się odmiana trwała, wyżej krzepnąca. Co się zaś tyczy nitrogliceryny ciekłej, nie potwierdzono przypuszczeń Dzierzkowicza i Andrejewa, by próbki o przypuszczalnej przewodzie jednej z odmian różniły się między sobą pod względem własności wybuchowych.



Panu Profesorowi T. Urbańskiemu, Kierownikowi Zakładu, składam wyrazy podziękowania za wskazanie tematu pracy oraz za cenne rady i wskazówki w czasie jej wykonywania.

Zakład Technologji Materiałów Wybuchowych  
Politechniki Warszawskiej.

### *R é s u m é.*

Dans le travail présent on a étudié certaines propriétés des deux modifications de la nitroglycérine solide. En particulier on a évalué le point de solidification de la modification stable et de la modification labile de la nitroglycérine chimiquement pure.

Une autre série d'expériences a eu pour but de définir l'effet produit par certaines substances sur la faculté de la nitroglycérine de cristalliser sous la forme d'une de ces deux modifications. Les propriétés explosives de la nitroglycérine liquide et celles de ses deux modifications solides, furent aussi l'objet des recherches de l'auteur; notamment on a déterminé la sensibilité au choc, la vitesse de détonation et l'évasion au bloc de plomb.

Ces expériences ont permis de faire les observations suivantes:

1) Le point de solidification de la modification stable atteint 13,0° et celui de la modification instable 1,9°.

2) Certaines substances, telles le trinitrobenzène et le kieselguhr favorisent la formation de la modification stable de la nitroglycérine, tandis qu'en présence de la nitrocellulose, du carbamate d'éthyle et du phénylocarbamate d'éthyle on obtient des cristaux de la modification instable. Comme on le voit de la table 1, les autres substances étudiées ne produisent point d'effet déterminé.

3) La modification labile de la nitroglycérine solide présente une moindre sensibilité au choc que la modification stable (voir table 2).

4) Dans les épreuves au bloc de plomb ainsi qu'au cours de la détermination de la vitesse de détonation on obtient pour les deux modifications de la nitroglycérine solide des résultats sensiblement les mêmes, et qui ne diffèrent l'un de l'autre que dans les limites de l'erreur expérimentale des méthodes employées (voir tables 3 et 4).

Varsovie. Laboratoire des Explosifs  
de l'Ecole Polytechnique.



## P R Z Y P I S Y.

- 1) A. Sobrero, *L'Institut* 15, 59 (1847); 2) H. Kast, *Z. f. d. ges. Schiess-u. Sprengstoffw.* 1, 225, (1906); 3) H. Hibbert, Sprawozdanie z VIII Międzynarodowego Kongresu Chemji Stosowanej, Nowy Jork (1912); 4) H. Hibbert, *Z. f. d. ges. Schiess-u-Sprengstoffw.* 9, 306 (1914); 5) A. Dserschkowitsch i K. Andreew, *Z. f. d. ges. Schiess-u. Sprengstoffwesen* 25, 353 (1930); 6) A. Hantzsch, *A.* 492; 65 (1931); 7) H. Hibbert, *Z. f. d. ges. Schiess-u. Sprengstoffw.* 9, 87 (1914); 8) S. Nauckhoff, *Z. f. d. ges. Schiess-u-Sprengstoffw.* 6, 124 (1911); 9) H. Hibbert i G. P. Fuller, *Z. f. d. ges. Schiess-u. Sprengstoffwesen* 9, 275 i 296 (1914); 10) Beckerhinn wg Phokion Naoum Nitroglyzerin und Nitroglyzerinsprengstoffe, Berlin 1924, str. 104; 11) S. Nauckhoff, *Z. angew. Chem.* 11, 53 (1905); 12) K. Andreew, *Z. f. d. ges. Schiess-u. Sprengstoffw.* 29, 95 i 137 (1934); 13) L. Wöhler, *Z. f. d. ges. Schiess-u. Sprengstoffw.* 30, 58 (1935).
-



## Dyfuzja żelazocyjanku, żelazicyjanku i dwuchromianu potasowych oraz chlorków sodu, magnezu, potasu i wapnia, a ruchliwość jonów tych soli.

La diffusion du ferrocyanure, ferricyanure et bichromate potassique et des chlorures de sodium, de magnésium, de potassium et de calcium en rapport avec la mobilité des ions.

(Otrzymano 4.V.1936).

W uprzednio ogłoszonych badaniach <sup>1)</sup> opisałem szczegółowo metodę stosowaną przeze mnie do pomiaru natężenia dyfuzji i podałem wyniki oznaczeń współczynników dyfuzji sacharozy i dziesięciu elektrolitów, a wśród nich chlorku potasu, żelazo-, żelazicyjanku i dwuchromianu potasowych.

Metoda polegała na zastosowaniu cylindrycznego naczynia z kranem (patrz rys. 1).

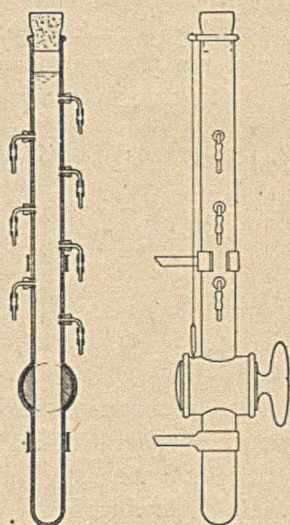
Dolną część cylindra napełnia się roztworem, górną, powyżej kranu, rozpuszczalnikiem.

Otworzenie kranu zapoczątkowuje, zamknięcie przerywa dyfuzję.

Z ilości substancji  $m$ , która w ciągu zmierzzonego czasu ( $t$ ) (zwykle kilku dni), przeszła przez górny wylot kranu, to znaczy przez powierzchnię, na której graniczyły ze sobą na początku doświadczenia rozpuszczalnik i roztwór, można obliczyć, znając przekrój  $q$  cylindra i początkowe stężenie  $c_0$  roztworu, współczynnik dyfuzji podług równania

$$D = \frac{m^2}{c_0^2 t} \cdot \frac{\pi}{q^2} \quad (1)$$

Ponieważ temperatura pomieszczenia, w którym prowadziłem badania, ulegała wyraźnym chociaż powolnym zmianom, (wychylenia dosięgały 1<sup>o</sup>) współczynnik zaś dyfuzji jest funkcją liniową temperatury, dużo trudu pochłaniało staranne notowanie wskazań termometru w czasie procesu i obliczanie średniej temperatury doświadczenia.



Rys. 1.



Opisywane niżej doświadczenia prowadzone były metodą ulepszoną, w tem znaczeniu, że w niewielkiej piwnicy, w której umieszczone były dyfuzjometry, zastosowałem czułą termoregulację; w ten sposób uzyskałem lepszą zgodność wyników.

Tak ulepszoną metodę zastosowałem do dalszego badania współczynników dyfuzji i ruchliwości jonów.

Wzrost przewodnictwa cząsteczkowego elektrolitu wraz z jego rozcieńczeniem znajdować może dwojakie wytłumaczenie najprostsze.

1. Ruchliwość jonów jest niezależna od stężenia. Wzrost przewodnictwa cząsteczkowego jest wyrazem powiększającego się stopnia dysocjacji elektrolitu.

2. Stały jest stopień dysocjacji, z rozcieńczeniem wzrasta tylko ruchliwość.

Pierwszemu założeniu hołdowała teoria Arrheniusa. Nowoczesna, elektrostatyczna teoria elektrolitów (Bjerrum, Ghosh, Debye, Hückel, Schärer, Onsager i inni) przyjmuje dla *elektrolitów mocnych* założenie drugie, a mianowicie, iż stopień dysocjacji równa się jedności, czyli że elektrolit mocny, niezależnie od stężenia, jest całkowicie zdysocjowany na jony, zwiększa się natomiast w miarę wzrostu rozcieńczenia ruchliwość jonów.

Zależność, jaka powinna istnieć pomiędzy współczynnikiem dyfuzji elektrolitu a ruchliwością jego jonów w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim, została wyprowadzona w r. 1888 przez Nernsta<sup>2)</sup>.

Zależność ta uwzględnia osmotyczne ciśnienie, jakie wywierają jony, oraz wzajemne elektrostatyczne przyciąganie się jonów różnoimiennych; znajduje ona swój wyraz dla jedno-jednowartościowych elektrolitów w równaniu

$$D = \frac{RT}{F} \cdot 2 \cdot \frac{U_K U_A}{U_K + U_A}$$

lub

$$D = \frac{RT}{F^2} \cdot 2 \cdot \frac{u_k u_a}{u_k + u_a}$$

gdzie  $D$  oznacza współcz. dyfuzji wyrażony w  $\text{cm}^2 \text{sek}^{-1}$ ,  $U_K$ ,  $U_A$  ruchliwości wyrażone w  $\text{cm}^2 \text{volt}^{-1} \text{sek}^{-1}$ ,  $u_k$ ,  $u_a$  — w  $\text{cm}^2 \Omega^{-1}$ .

Wzór Nernsta został uogólniony; w zastosowaniu do elektrolitów wielo-wielowartościowych wzór ten brzmi

$$D = \frac{RT}{F^2} \cdot \left( \frac{1}{\nu_k} + \frac{1}{\nu_a} \right) \cdot \frac{u_k u_a}{u_k + u_a} \quad (2)$$

gdzie  $\nu_k$  i  $\nu_a$  są to wartościowości odpowiednio katjonu i anjonu.

Dla elektrolitu 1 — 1 wartościowego wyraz  $\frac{1}{\nu_k} + \frac{1}{\nu_a} = 2$ .



Od pierwszych niemal prac doświadczalnych nad dyfuzją soli rozpoznano, iż współczynnik dyfuzji czyli stała dyfuzji  $D$ , występująca w prawie Ficka

$dm = - Dq \frac{dc}{dx} \cdot dt$  (\*), jest stałą tylko w pierwszym przybliżeniu.

Na wartość  $D$  wpływa temperatura, co uzasadnione jest z punktu widzenia termodynamiki i rzeczywiście znajduje wyraz we wzorze (2). Zależność od temperatury wyraził Nernst wzorem

$$D_{\vartheta} = D_{18} [1 + \beta (\vartheta - 18)] \quad (3)$$

współczynnik temperaturowy  $\beta$  doświadczalnie oznaczany przez wielu badaczy waha się około liczby 0,026 dla soli i 0,024 dla kwasów i zasad.

Również początkowe stężenie roztworu wpływa na wielkość współczynnika dyfuzji. W przypadku rozcieńczonych roztworów elektrolitów współczynnik dyfuzji powoli wzrasta w miarę jak do doświadczenia bierzemy coraz bardziej rozcieńczone roztwory.

Rzecz prosta, powolnemu bardzo wzrostowi ulega również „stała” dyfuzji w biegu pojedynczego doświadczenia, albowiem w miarę, jak się przedłuża czas jego trwania, objętość zajmowana przez ogół cząsteczek ciała rozpuszczonego zwiększa się.

Z porównania odpowiednich liczb wynika, że wzrost współczynnika dyfuzji w miarę rozcieńczenia roztworu, jakkolwiek zupełnie wyraźny, powolniejszy jest, aniżeli wzrost przewodnictwa cząsteczkowego.

Ekstrapolując z oznaczeń, wykonanych w różnych wartościach początkowego stężenia współczynnik dyfuzji dla stężenia równego zeru, stwierdzamy, że ta wartość graniczna dobrze zgadza się z wartością obliczoną na podstawie wzoru Nernsta.

Dla chlorku potasu otrzymujemy na podstawie wzoru:

$${}_{0,1}D_{18}^{\text{KCl}} = \frac{8,313 \cdot 291}{96494^2} \cdot 2 \frac{64,5 \cdot 65,5}{64,5 + 65,5} = 1,687 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sek}^{-1}$$

Z oznaczeń Öholm'a ekstrapolowana wartość  ${}^0D_{18}^{\text{KCl}}$  wynosi  $1,458 \text{ cm}^2 \text{ d}^{-1} = 1,69 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sek}^{-1}$ .

Na podstawie teorii Arrheniusa współczynnik dyfuzji powinien wzrastać wraz z rozcieńczeniem, albowiem z dysocjacji cząsteczki soli powstają jony ruchliwsze aniżeli cząsteczka niezdysojowana. Były czynione liczne próby uzgodnienia danych otrzymywanych dyfuzjometrycznie z wymaganiami teorii elektrolitycznej dysocjacji. Przytoczę tu pracę Haskella<sup>3)</sup>, w której autor usiłuje obliczyć współczynnik dyfuzji niezdysojowanej i zdysojowanej na jony cząsteczki dwóch soli, siarczanu talu i azotanu baru.

Autor wzmiankowanej pracy wyprowadza ciekawy wniosek, że w czasie biegu dyfuzji niema tworzenia się nowych jonów z niezdysojowanych cząsteczek, a przecie w miarę postępu dyfuzji roztwór staje się stopniowo

\*)  $x$  wysokość, inne symbole jak we wzorze (1).







wielkiem współczynniku dyfuzji jonów o jednakowym ciężarze jonowym a różnym ładunku mają się do siebie jak odwrotności ładunków. Wniosek ten popiera twierdzenie Hevesy'ego<sup>5)</sup> osnute na porównaniu ze sobą licznych współczynników dyfuzji elektrolitów o jonach różniących się wartościowością.

Ze wzoru Nernsta na współczynnik dyfuzji soli

$$D = \frac{RT}{F} \left( \frac{1}{\nu_k} + \frac{1}{\nu_a} \right) \frac{U_K U_A}{U_K + U_A}$$

wynika, że współczynniki dyfuzji kilku soli, dajmy na to o wspólnym katjonie a anjonach, posiadających jednakową ruchliwość, powinny się mieć do siebie jak odpowiednie dwumiany wartościowości

$$\frac{1}{\nu_k} + \frac{1}{\nu_a}$$

Dla elektrolitów 1—1, 1—2, 1—3 i 1—4 wartościowych stosunek współczynników dyfuzji wypada odpowiednio jak 2 do 1<sup>1/2</sup> do 1<sup>1/3</sup> do 1<sup>1/4</sup>.

Powołanie wzoru Nernsta do zdobycia chociażby orientacyjnych danych co do stosunku ruchliwości jonów o różnej wartościowości i wykrycie tego stosunku dla kilku jonów drogą dyfuzji nasunęło mi pomysł dostosowania wzoru Nernsta do bardziej dokładnych oznaczeń ruchliwości.

Stając na gruncie nowoczesnych zapatrywań, można przypuszczać, że spadek współczynnika dyfuzji w miarę zwiększania się stężenia jest wyrazem malejącej wraz ze stężeniem ruchliwości katjonu i anjonu.

Szereg autorów opierając się z jednej strony na pomiarach liczby Hittorfa przenoszenia jonów

$$n_k = \frac{U_K}{U_K + U_A} \quad n_a = 1 - n_k$$

z drugiej posiłkując się pomiarami konduktometrycznymi i rozciągając prawo Kohlrauscha na stężenia skończone:

$$\mu_c = u'_k + u'_a$$

(gdzie pod  $u'_k$ ,  $u'_a$  rozumiemy ruchliwość jonu w jakimś stężeniu  $c$ ), zebrało dane dotyczące ruchliwości jonów w różnych stężeniach.

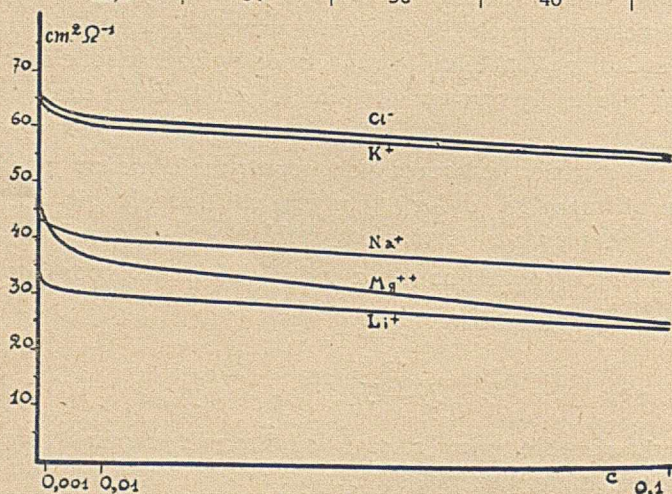
Zapóżyczam z dzieła R. E u c k e n a: „Lehrbuch der Chemischen Physik“ tabelkę ruchliwości kilku jonów w roztworach ich soli o różnym stężeniu, w temperaturze 18° (tabl. 1). Ruchliwości podane są w tabl. w  $\text{cm}^2 \Omega^{-1}$  nie zaś w  $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \cdot 10^{-3}$  jak w książce E u c k e n a.

Niżej zaś podaję wykres odpowiednich krzywych dla kilku jonów (rys. 2).



T a b l i c a 1.  
Ruchliwości jonów w różnym stężeniu.

Jon	$c = 0$	$c = 0,001$	$c = 0,01$	$c = 0,1$	Współczynnik temperaturowy
H <sup>+</sup>	314,5	311,8	307,0	294,4	1,54
Li <sup>+</sup>	33,3	31,3	30,1	25,8	2,65
Na <sup>+</sup>	43,5	42,3	40,0	35,4	2,44
K <sup>+</sup>	64,5	63,1	60,4	55,4	2,17
Cs <sup>+</sup>	68	66	63,5	58,0	2,12
Hg <sup>+</sup>	54,3	52,6	50,0	44,9	2,29
1/2 Zn <sup>++</sup>	46	42,0	35	24	2,54
1/2 Mg <sup>++</sup>	46	42	36	26	2,54
OH <sup>'</sup>	174	171	167	157	1,80
F <sup>'</sup>	46,6	43,0	40,3	36	2,38
Cl <sup>'</sup>	65,5	64,2	62,0	56,6	2,16
Br <sup>'</sup>	67,0	65,7	63,4	57,9	2,15
J <sup>'</sup>	66,5	65,2	62,9	57,4	2,13
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> <sup>'</sup>	35,0	32,3	30,6	26,2	2,4
NO <sub>3</sub> <sup>'</sup>	61,8	60,5	57,8	49,4	2,05
1/2 SO <sub>4</sub> <sup>''</sup>	68,3	64	56	40	2,3



Rys. 2.

Dla przeprowadzenia rozumowań wypada najpierw ustalić pojęcie ruchliwości, jakim możemy się posługiwać w zjawiskach dyfuzji.

W pomiarach konduktometrycznych (przeprowadzonych w stałej temperaturze) wartość ruchliwości jonów\*) jest niezmienna, stała dla da-

\*) Posługujemy się tu oczywiście, jak we wszelkich rozumowaniach natury klimatycznej, wartością średnią w znaczeniu statystycznym. Dalej będę mówił o ruchliwości średniej w innym jeszcze znaczeniu.



nego stężenia. Inaczej ma się rzecz w pomiarach dyfuzjometrycznych. Tu każdy jon posiadać może wszelkie wartości ruchliwości w granicach od  $u'_j$ , czyli ruchliwości charakterystycznej dla danego jonu w jego stężeniu początkowym ( $c_0$ ), do ruchliwości  $u_j$ , którą tenże jon posiada w rozcieńczeniu nieskończenie wielkiem.

Kohlrausch na podstawie badań doświadczalnych wyprowadza następujący wzór empiryczny na zależność pomiędzy spadkiem przewodnictwa cząsteczkowego elektrolitu ( $\mu_\infty - \mu_c$ ) a jego stężeniem  $c$

$$\mu_\infty - \mu_c = A\sqrt{c}.$$

Wzór ten znalazł uzasadnienie w teorii elektrostatycznej elektrolitów. Jeżeli w odpowiednim równaniu, wyprowadzonym przez Onsagera, podstawimy pod wszelkie występujące tam stałe — ich wartości liczbowe, otrzymamy w 18° dla elektrolitu, utworzonego z dwóch jonów jednowartościowych, następujące liczbowe znaczenie stałej  $A$ :

$$A = (0,225\mu_\infty + 50,6).$$

Ponieważ przewodnictwo cząsteczkowe równa się sumie ruchliwości katjonu i anjonu, wolno nam przypuścić, że spadek ruchliwości zarówno jonu dodatniego jak i ujemnego podlega temu samemu prawu proporcjonalności do  $c^{0,5}$ , co i spadek przewodnictwa cząsteczkowego elektrolitu

$$\Delta u = u_{j\infty} - u_{jc} = A\sqrt{c}$$

czyli

$$(\Delta u)^2 = A^2c \quad (5)$$

Oznaczmy przez  $\bar{v}_j$  średnią ruchliwość jonu w granicach od  $u'_j$  dla stężenia równego  $c$  do  $u_j$  dla stężenia równego zero. Będzie się ona równała ruchliwości jonu w stężeniu równym zero, pomniejszonej o wiel-

$$\text{kość } \sqrt{\frac{(\Delta u)^2}{2}}.$$

Tak więc dla średniej ruchliwości jonu wodoru podczas jego dyfuzji ze stężenia początkowego 0,1 normalnego mamy, posilując się tabelką 1,

$$\bar{v}_k = 314,5 - \sqrt{\frac{(314,5 - 294,4)^2}{2}} = 300,3 \text{ cm}^2 \Omega^{-1}$$

dla średniej ruchliwości jonu chlorowego

$$\bar{v}_a = 65,5 - \sqrt{\frac{(65,5 - 56,6)^2}{2}} = 56,7 \text{ cm}^2 \Omega^{-1}$$

W zastosowaniu do ruchliwości średnich odpowiednio przekształcony wzór Nernsta będzie brzmiał:

$$\frac{1}{D} = \frac{F^2}{RT} \frac{\nu_k \nu_a}{\nu_k + \nu_a} \left( \frac{1}{\bar{v}_k} + \frac{1}{\bar{v}_a} \right) \quad (6)$$



W temperaturze 18° stały wyraz  $\frac{F^2}{RT}$  posiada wartość liczbową  $38,49 \cdot 10^5$

dla elektrolitu 1 — 1 wartościowego

$$\frac{\nu_k \nu_a}{\nu_k + \nu_a} = \frac{1}{2}$$

Porównajmy obliczoną zapomocą wzoru wartość współczynnika dyfuzji 0,1 n kwasu solnego w 18° z danymi uzyskanymi eksperymentalnie.

Wstawiając odpowiednie wartości do podanego wyżej wzoru otrzymujemy

$$D^{-1} = 38,49 \cdot 10^5 \cdot \frac{1}{2} \left( \frac{1}{300,3} + \frac{1}{56,7} \right) = 19,245 \cdot 10^5$$

$$(0,00333 + 0,01764) = 0,4036 \cdot 10^5$$

$$D = \frac{1}{0,4036 \cdot 10^5} = 2,478 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sek}^{-1} = 2,141 \text{ cm}^2 \text{ d}^{-1}$$

Wartość, otrzymana eksperymentalnie przez Öholm'a wynosi 2,23, przeze mnie 2,13  $\text{cm}^2 \text{ d}^{-1}$ .

Przytaczam dla dwóch kwasów i dwóch zasad zestawienie współczynników dyfuzji, obliczonych jak wyżej, z otrzymanymi eksperymentalnie przez różnych autorów (tab. 2).

T a b l i c a 2.

Elektrolit	Stężenie	$\bar{\nu}_k$	$\bar{\nu}_a$	$D_{18}$ oblicz. $\text{cm}^2 \text{ d}^{-1}$	$D_{18}$ (oznacz.)	Autor
HCl	0,1	300,3	56,7	2,141	2,23—2,13	Öholm, Pleśniewicz
	0,01	309,2	63	2,350	2,32	
HNO <sub>3</sub>	0,1	300,3	53	2,022	2,0	Thover 2,07 (19,5°)
	0,01	309,2	58,97	2,224		
NaOH	0,1	37,78	162	1,375	1,36	Öholm
	0,01	41,02	169,05	1,482	1,43	Öholm
KOH	0,1	58,06	162	1,92	1,854	Öholm
	0,01	61,6	169,05	2,027	1,903	Öholm

Biorąc pod uwagę prawdopodobieństwo błędów w oznaczeniu zarówno ruchliwości jonów, jak współczynników dyfuzji, zgodność obliczonych wartości  $D_{18}$  z oznaczonymi wydaje się dobra.

Gdy jednak w podobny sposób, jak dla kwasów i zasad, obliczać będziemy średnią ruchliwość jonów soli, otrzymamy zgodność naogół gorszą. Przytaczam dla przykładu wartości współczynnika dyfuzji w 18° 0,1 n chlorku potasu, obliczonego jak wyżej ze średniej ruchliwości jonów potasu i chloru; przytem te brane są już jako średnie arytmetyczne

z ruchliwości skrajnych, już jako  $u_j = \sqrt{\frac{(\Delta u)^2}{2}}$ , już wreszcie jako



$$u_{j^0} - 3\sqrt{\frac{(\Delta u)^3}{2}}^*$$

Doświadczalnie:  $D_{18} = 1,376 \text{ cm}^2 \text{ d}^{-1}$ . (Cohen i Bruins).

$$\bar{v}_j = u_{j^0} - u_{jc} \quad D_{18} = 1,358$$

$$\bar{v}_j = u_{j^0} - \sqrt{\frac{(\Delta u)^2}{2}} \quad D_{18} = 1,316$$

$$\bar{v}_j = u_{j^0} - 3\sqrt{\frac{(\Delta u)^3}{2}} \quad D_{18} = 1,300$$

Widzimy, że obliczona wartość oddala się od eksperymentalnej w miarę jak komplikujemy rachunek średniej ruchliwości.

Można jeszcze w inny sposób podejść do zagadnienia średniej ruchliwości jonu w procesie dyfuzji.

Ponieważ ruchliwość jest indywidualną własnością jonu, niezależną od ruchliwości innych jonów, znajdujących się w roztworze, możemy na podstawie ścisłego oznaczenia współczynnika dyfuzji jednej soli i poznanego stosunku ruchliwości jej katjonu i anjonu w różnych stężeniach oznaczyć średnią ruchliwość obu jonów dla danego wyjściowego stężenia i z oznaczonej wartości korzystać dalej przy oznaczaniu średniej ruchliwości innych jonów w tychże warunkach. Podobnie, znając przewodnictwo cząsteczkowe jednej soli i liczbę przenoszenia jednego z jej jonów, oznaczamy ruchliwości jonów, a znając je, obliczamy ruchliwości innych jonów.

Do oznaczenia średniej ruchliwości jonu nadaje się, jak w wielu innych przypadkach w elektrochemii, roztwór chlorku potasu. Jony tej soli posiadają zbliżoną do siebie ruchliwość, można więc bez większego błędu założyć, że stosunek ruchliwości jonu chloru i potasu jest stały dla całego przedziału stężeń od zera do 0,1 n. Stosunek ten (patrz tabl. 1) wynosi dla  $c=0$  1,016, dla  $c=0,1$  1,022.

Rozbieżność dla warunków skrajnych wynosi mniej niż 1% (0,6%). Możemy więc dla każdego stężenia KCl uważać, że w granicach błędu nie przekraczającego 0,3%

$$\frac{u_{Cl^+}}{u_K} = 1,0185, \text{ zatem } \frac{\bar{v}_{Cl^+}}{\bar{v}_K} = 1,0185$$

Z drugiej strony, opierając się na liczbie Cohena i Bruinsa<sup>6)</sup> dla współczynnika dyfuzji 0,1 n chlorku potasu w 18°.

$D = 1,593 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sek}^{-1}$ , możemy napisać:

$$19,245 \left( \frac{1}{\bar{v}_k} + \frac{1}{\bar{v}_a} \right) = \frac{1}{1,593}$$

\*) Kohlrausch próbował dla przewodnictwa także wzoru:  $\mu_{\infty} - \mu_c = B\sqrt{c}$



Podstawiając do drugiego równania znaczenie  $\bar{v}_k$  otrzymane z równania pierwszego i rozwiązując drugie równanie, otrzymujemy

$$(0,1 \text{ n KCl, } 18^\circ) \bar{v}_a = 61,88$$

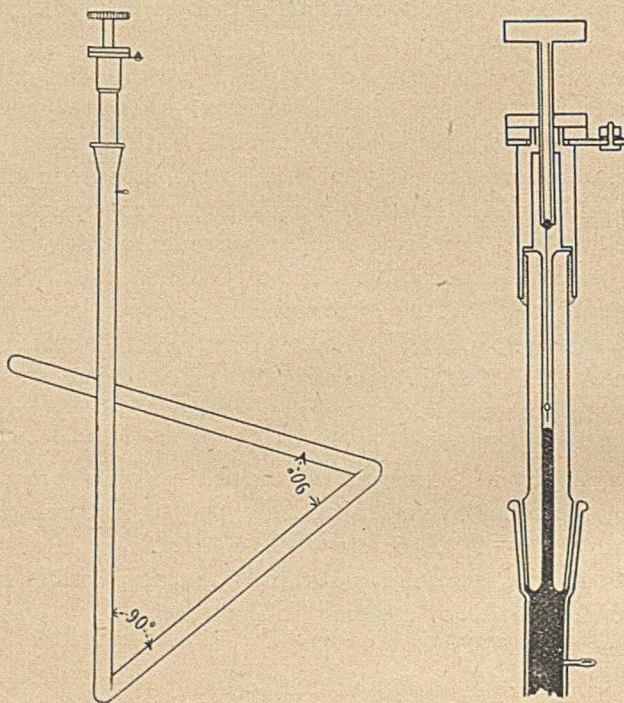
stąd zaś

$$\bar{v}_k = 60,75$$

Liczby te posłużą nam dalej za punkt wyjścia przy oznaczaniu średniej ruchliwości katjonów chlorków i anjonów soli potasowych.

Do doświadczeń użyłem żelazocyjanku, żelazicyjanku i dwuchromianu potasowych, oraz chlorków sodu, magnezu, potasu i wapnia. Z wyjątkiem 10 pierwszych doświadczenia wykonane były w stałej temperaturze.

Automatyczna regulacja temperatury cieplni polegała na zastosowaniu termoregulatora rtęciowego w postaci trzymetrowej, dwa razy zgiętej pod kątem prostym żelaznej rury (rys. 3) starannie napełnionej oczyszczoną rtęcią.



Rys. 3.

Do rury doszlifowano grubościenną kapilarę szklaną o przekroju wewnętrznym 1,5 mm. Żelazna rura stanowiła ze szklaną wspólne naczynie napełnione rtęcią. Podnosząc się w rurze wskutek wzrostu temperatury, rtęć dochodzi do zetknięcia z platynową igłą i w tej chwili zamyka obwód przekaźnika (relais) przytem elektromagnes tegoż przyrządu przyciąga kotwicę żelazną, przerywając obwód prądu grzejnego. Gdy rtęć oszłabiając się ustępuje z rurki i traci w ten sposób zetknięcie z igłą platynową, umocowana na blaszce sprężystej kotwica odpada i zamyka prąd grzejny. Przekaźnik otrzymywał prąd od baterji 4 ogniw żelazoniklowych, do ogrzewania grzejnika posługiwałem się prądem zmiennym, miejskim. Naprzeciwko grzejnika opatrzo-



nego w reflektor i ustawionego na podłodze w możliwie największym oddaleniu od szafy z dyfuzjometrami ustawilem wiatrak elektryczny celem szybkiego odprowadzenia ogrzanego powietrza. Drugi, większy wiatrak elektryczny ustawiony był w głębi ciemni naprzeciwko drzwi wejściowych odizolowanych kotarą od korytarza piwnicy.

T a b l i c a 3\*).

Nr. dośw.	$\vartheta$	$t$	$m \cdot 10^3$	$\frac{m^2}{c_0^2 t}$	$q$	$D_{\vartheta}$	$D_{18}$	$D_{20}$	
0,1 $K_4Fe(CN)_6$									
127	14,27	13,875	0,3714	15,92	8,34	0,719	0,796	0,838	
142	18,5	4	0,2131	18,17	8,34	0,821	0,810	0,852	
							średnia	<b>0,803</b>	<b>0,845</b>
0,1 n $K_3Fe(CN)_6$									
128	14,27	13,875	0,4945	15,86	7,96	0,787	0,872	0,917	
0,1 n $K_2Cr_2O_7$									
129	14,27	13,875	0,8599	21,32	8,61	0,904	1,001	1,053	
143	18,5	4	0,4477	20,04	7,96	0,994	0,981	1,032	
							średnia	<b>0,991</b>	<b>1,043</b>
0,1 n NaCl									
131	16,12	9	1,421	22,436	8,34	1,013	1,065	1,120	
144	18,5	4	1,025	26,266	8,61	1,113	1,099	1,156	
160	20	4,125	1,075	28,02	8,61	1,187	1,128	1,187	
167	20	4,75	1,15	27,84	8,61	1,180	1,121	1,180	
173	20	2,9653	0,905	27,62	8,61	1, 71	1,113	1,171	
182	20	4	1,055	27,826	8,61	1,179	1,121	1,179	
							średnia	<b>1,108</b>	<b>1,166</b>
0,1 n KCl									
158	20	4,125	1,15	32,061	8,34	1,448	1,376	1,448	
165	20	4,75	1,23	31,85	8,34	1,439	1,368	1,439	
181	20	4	1,085	29,431	7,96	1,459	1,387	1,459	
							średnia	<b>1,377</b>	<b>1,449</b>
0,1 n $MgCl_2$									
132	16,12	9	0,5775	14,823	7,96	0,735	0,773	0,813	
145	18,5	4	0,400	16,000	7,98	0,789	0,779	0,820	
161	20	4,125	0,4175	16,90	7,98	0,834	0,794	0,834	
168	20	4,75	0,452	17,2045	7,98	0,849	0,807	0,849	
174	20	2,96528	0,3525	16,76	7,98	0,827	0,786	0,827	
183	20	4	0,4125	17 0156	7,98	0,839	0,797	0,839	
196	20	4,0625	0,4150	16,9575	7,96	0,841	0,799	0,841	
							średnia	<b>0,791</b>	<b>0,832</b>
0,1 n $CaCl_2$									
134	17	9	0,597	15,84	7,98	0,781	0,821	0,864	
159	20	4,125	0,4375	18,561	7,96	0,920	0,875	0,920	
166	20	4,75	0,471	18,68	7,96	0,926	0,880	0,926	
191	20	4	0,456	20,816	8,61	0,882	0,838	0,882	
192	20	4	0,423	17,9564	7,98	0,886	0,842	0,886	
							średnia	<b>0,851</b>	<b>0,896</b>

\*)  $\vartheta$  oznacza temperaturę,  $t$  czas,  $m$  ilość substancji w molach,  $c_0$  wyjściowe stężenie,  $q$  przekrój cylindra,  $D_{\vartheta}$ ,  $D_{18}$ ,  $D_{20}$  współczynniki dyfuzji w  $\vartheta^0$ ,  $18^0$ ,  $20^0$ .



W głębi ciemni nad wiatrakami otwarty był wylot komina wentylacyjnego. Otworem tym dopływało powietrze chłodniejsze od powietrza piwnicy, zmuszając termoregulator i grzejnik do pracy. Powietrze w ciemni było w nieustannym ruchu, podobnie jak woda w termostacie wodnym. Najwyższe notowane odchylenia nie przekroczyły w ciągu kilku miesięcy wartości  $0,05^\circ$ . Drgania temperatury (okres drgań wynosił kilkanaście minut) dochodziły do dyfuzjometrów silnie jeszcze stłumione, przyrządy te bowiem umieszczone były w szafie o podwójnych ścianach, wyłożonej wewnątrz grubym wojłokiem. Przestrzeń między deszczułkami grubych ścian szafy wypełniona była watą. Drzwi podobnie zbudowane jak ściany szafy i wewnątrz wyłożone wojłokiem dociskane były śrubą do ramy szafy, również wyłożonej wojłokiem. Dyfuzjometry umieszczałem w szafie na stole, złożonym z trzech płyt: masonitowej (drzewo darte i prasowane), szklanej i gumowej; pierwsza i trzecia tłumily ewentualne drgania ustawionej na betonowej podstawie ciężkiej szafy. Celem kontroli ciągłości działania urządzenia, regulującego temperaturę, ustawiałem na szafie termograf. Doświadczenia, przebiegające w stałej temperaturze, notował termograf nieprzerwaną linią prostą.

Do doświadczeń używałem soli gwarantowanej czystości sprowadzonych z Zakładów Schering-Kahlbaum w Berlinie. Woda była dwa razy destylowana. Zarówno roztwory jak woda utrzymywane były przed rozpoczęciem doświadczenia w ciemni w temperaturze  $20 \pm 0,05^\circ$  w ciągu kilku godzin. Doświadczenia robione były w tejże temperaturze. Otrzymywane po przerwaniu dyfuzji roztwory żelazocyjanku, żelacyjanku i dwuchromianu były odparowywane na łaźni wodnej na szklach zegarkowych, poczem sól doprowadzałem do stałej wagi w suszarce powietrznej. Natychmiast po doprowadzeniu do temperatury pokojowej szkiełko było umieszczane w eksikatorze i po kilku godzinach sole były z należąca ostrożnością ważone na czulej analitycznej wadze Bungego.

Chlorki badane były wolumetrycznie metodą Mohra.

Dla oznaczenia ruchliwości jonów w odniesieniu do jednakowego stężenia badanego jonu brałem do doświadczeń równoważne, mianowicie 0,1 n, roztwory wszystkich soli.

W ten sposób oznaczone zostały (patrz tabl. 3) współczynniki dyfuzji równoważnych 0,1 n roztworów żelazocyjanku, żelacyjanku i dwuchromianu potasowych.

$$0,1 \text{ n } K_4Fe(CN)_6 \quad D_{20} = 0,845 \text{ cm}^2 d^{-1}$$

$$0,1 \text{ n } K_3Fe(CN)_6 \quad D_{20} = 0,917$$

$$0,1 \text{ n } K_2Cr_2O_7 \quad D_{20} = 1,043$$

Współczynniki dyfuzji 0,1 n roztworów tych soli nie były notowane dotąd w tablicach stałych fizycznych.

Stosunek współczynników jest bliski stosunku dwumianów wartościowości:

$$\frac{1}{v_k} + \frac{1}{v_a}$$

Stosunek współczynników:      Stosunek dwumianów:

$$a \cdot 0,845 = 1,25 \qquad 1,25$$

$$a \cdot 0,917 = 1,37 \qquad 1,35$$

$$a \cdot 1,043 = 1,54 \qquad 1,50$$

Dla oznaczenia średniej ruchliwości w procesie dyfuzji przy  $c_0 = 0,1 \text{ n}$



posługujemy się znalezioną wyżej wartością średniej ruchliwości jonu potasu przy temże stężeniu początkowym, równą  $60,75 \text{ cm}^2 \Omega^{-1}$ .

Ponieważ  $D_{18} = D_{20} : 1,052$  (równanie 3) piszemy więc dla  $0,1 \text{ n K}_4\text{Fe(CN)}_6$  :  $D_{18} = \frac{0,845}{1,052 \cdot 86400} = 0,9297 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sek}^{-1}$ .

$$\frac{\nu_k \nu_a}{\nu_k + \nu_a} = \frac{4}{5}, \text{ a więc według wzoru Nernsta (6)}$$

$$38,49 \cdot \frac{4}{5} \left( \frac{1}{60,75} + \frac{1}{\bar{\nu}_a} \right) = \frac{1}{0,9297}$$

$$\text{skąd } \bar{\nu}_a = 54,14 \text{ cm}^2 \Omega^{-1}$$

podobnie dla  $0,1 \text{ n K}_3\text{Fe(CN)}_6$  :  $D_{18} = \frac{0,917}{1,052 \cdot 86400} = 1,009 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sek}^{-1}$

$$38,49 \cdot \frac{3}{4} \left( \frac{1}{60,75} + \frac{1}{\bar{\nu}_a} \right) = \frac{1}{1,009}$$

$$\text{skąd } \bar{\nu}_a = 55,96$$

i wreszcie dla  $0,1 \text{ n K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  :  $D_{18} = \frac{1,043}{1,052 \cdot 86400} = 1,147 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sek}^{-1}$

$$38,49 \cdot \frac{2}{3} \left( \frac{1}{60,75} + \frac{1}{\bar{\nu}_a} \right) = \frac{1}{1,147}$$

$$\text{skąd } \bar{\nu}_a = 57,08$$

Stosunek ruchliwości średnich zbadanych jonów wynosi  $1,000 : 1,033 : 1,054$ .

Biorąc dawniej dla ruchliwości jonu potasu graniczną wartość ruchliwości przy  $c=0$ , otrzymaliśmy stosunek ruchliwości  $5,47 : 5,83 : 6,09$  czyli  $1,000 : 1,069 : 1,113$ . Widzimy więc, że operując wielkością ruchliwości średniej, mamy stosunek bliższy prawdopodobnego stosunku  $1 : 1 : 1$ .

Potwierdza się jeszcze przypuszczenie, iż współczynniki dyfuzji jonów o jednakowym ciężarze (równanie 4) mają się do siebie jak odwrotności ich wartościowości.

$0,1$  normalne roztwory chlorków sodu, magnezu, potasu i wapnia posiadają według oznaczeń następujące współczynniki dyfuzji:

$$0,1 \text{ n NaCl} : D_{20} = 1,166 \pm 0,007 \text{ cm}^2 \text{ d}^{-1}$$

$$0,1 \text{ n MgCl}_2 : D_{20} = 0,832 \pm 0,003$$

$$0,1 \text{ n KCl} : D_{20} = 1,449 \text{ (w zgodzie z poprzednimi oznaczeniami)}$$

$$0,1 \text{ n CaCl}_2 : D_{20} = 0,896 \pm 0,008.$$

Prawdopodobny błąd średniej obliczany był jako  $\pm 0,6745 \sqrt{\frac{\Sigma(v^2)}{n(n-1)}}$

gdzie pod  $v$  rozumiemy odchylenia poszczególnych doświadczeń od średniej, pod  $n$  liczbę zrobionych doświadczeń. Co do współczynników dyfuzji  $\text{MgCl}_2$  i  $\text{CaCl}_2$  należy nadmienić, że nie były one dotąd notowane w tablicach stałych fizycznych.



Stosunek współczynników dyfuzji chlorku magnezu i chlorku sodu wypadł 0,713, podczas gdy stosunek dwumianów wartościowości tych sol wynosi  $1\frac{1}{2}:2 = 0,75$ . Otrzymujemy wynik zgodny z przewidywanym dla jonów o bliskim ciężarze jonowym. Inaczej wypadło dla równie bliskich ciężarem atomowym jak tamte jonów potasu i wapnia. Stosunek współczynników dyfuzji chlorków wynosi tu 0,618, zatem daleki jest od stosunku 0,75.

Średnią ruchliwość jonów sodu, magnezu i wapnia podczas dyfuzji przy początkowym stężeniu  $c_0 = 0,1$  n obliczamy podobnie jak wyżej, biorąc średnią ruchliwość jonu chloru za 61,88 (jej odwrotność = 0,01616).

$$0,1 \text{ n NaCl: } D_{1s} = \frac{1,166}{1,052.86400} = 1,283 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sek}^{-1}$$

$$19,245 \left( \frac{1}{\bar{v}_k} + 0,01616 \right) = \frac{1}{1,283}$$

$$\bar{v}_k = 41,07 \text{ cm}^2 \Omega^{-1}$$

$$0,1 \text{ n MgCl}_2: D_{1s} = \frac{0,832}{1,052.86400} = 0,915 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sek}^{-1}$$

$$25,66 \left( \frac{1}{\bar{v}_k} + 0,01616 \right) = \frac{1}{0,915}$$

$$\bar{v}_k = 37,86$$

$$0,1 \text{ n CaCl}_2: D_{1s} = \frac{0,896}{1,052.86400} = 0,986 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sek}^{-1}$$

$$25,66 \left( \frac{1}{\bar{v}_k} + 0,01616 \right) = \frac{1}{0,986}$$

$$\bar{v}_k = 42,79$$

Stosunek ruchliwości jednowartościowego jonu sodu i dwuwartościowego jonu magnezu wynosi 1,085 (odpowiedni stosunek dwu i czterowartościowego anjonu, mianowicie dwuchromianowego i żelazocyjanowego = 1,054). Jest on w każdym razie dość bliski jedności.

Stosunek ruchliwości jonu potasu i wapnia  $60,75 : 42,79 = 1,42$  daleki jest od jedności. Zaznacza się tu prawdopodobnie wpływ słabego bardzo uwodnienia jonu potasowego.

Krzywe ruchliwości jonów, jak to ilustruje rys. 2, przebiegają dla jonów o jednakowej wartościowości niemal równoległe do siebie. Różnica ruchliwości średnich dwóch jonów równowartościowych powinna być prawie równa różnicy ruchliwości tych jonów w stężeniu  $c = 0$ . Z tego wynika, że ruchliwość jonu wapnia w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim powinna być o  $(42,79 - 37,86) = 5 \text{ cm}^2 \Omega^{-1}$  większa aniżeli ruchliwość jonu magnezu w tychże warunkach. W rzeczywistości Ferguson<sup>7)</sup> określa  $u_{Ca}$  jako  $51,5 \text{ cm}^2 \Omega^{-1}$  co odpowiada ruchliwości magnezu (przy  $c=0$ ), powiększonej o 5,5 jednostek.



Należy jeszcze nadmienić, że ekstrapolacja ruchliwości średniej, uzyskanej z kilku pomiarów dyfuzjometrycznych dla różnych wartości stężenia elektrolitu daje tak samo wartość ruchliwości jonu w nieskończone wielkiem rozcieńczeniu, jak to mamy w pomiarach granicznego przewodnictwa cząsteczkowego.

Sądzę, że do dwóch powszechnie używanych metod oznaczania ruchliwości, pierwszej opartej na pomiarze liczby przenoszenia i drugiej konduktometrycznej, należy dodać jeszcze trzecią, a to metodę pomiaru współczynników dyfuzji, cenną między innymi z tego względu, że jest powszechną, gdy nie każdy elektrolit daje się dogodnie zbadać pomiarem elektrycznym. Udoskonalenie dyfuzjometrii jest sprawą równie doniosłą dla elektrochemii jak udoskonalenie elektrycznych metod pomiaru ruchliwości.

### Streszczenie.

Na podstawie wzoru Nernsta:

$$D = \frac{RT}{F^2} \left( \frac{1}{\nu_k} + \frac{1}{\nu_a} \right) \frac{u_k u_a}{u_k + u_a}$$

gdzie  $D$  oznacza współczynnik dyfuzji elektrolitu,  $\nu_k$  i  $\nu_a$ , wartościowości,  $u_k$  i  $u_a$  ruchliwość katjonu i anjonu,  $R$  i  $F$  znane stałe,  $T$  temperaturę bezwzględną, można obliczyć współczynnik dyfuzji, znając ruchliwość jonów danego elektrolitu. Odwrotnie, znając współczynnik dyfuzji i ruchliwość jednego jonu można oznaczyć nieznaną ruchliwość drugiego jonu.

Graniczną wartość  $D$  otrzymujemy, ekstrapolując ją z oznaczeń współczynnika dyfuzji elektrolitu w różnych stężeniach wyjściowych.

Ze względu na zmienność  $u_k$  i  $u_a$ , nie możemy zastosować wzoru Nernsta bezpośrednio do obliczeń współczynnika dyfuzji elektrolitu w stężeniu wyższym od zera.

Podstawiając bowiem wartości ruchliwości, odpowiadających stężeniu  $c = 0$  otrzymalibyśmy dla  $D$  wartość zadużą, podstawiając zaś wartości odpowiadające rozważanemu stężeniu wyjściowemu, otrzymalibyśmy liczbę zamałą.

Celem dostosowania wzoru Nernsta do stężeń skończonych autor wprowadza pojęcie ruchliwości średniej, to znaczy takiej, jaką powinny posiadać oba rodzaje jonów na to, aby został dla danego stężenia wyjściowego spełniony wzór Nernsta.

Jest to w rzeczywistości średnia statystyczna ruchliwość jonów w procesie dyfuzji, ściśle określona początkowym spadkiem stężenia w warstwie granicznej. Autor nadaje jej symbol  $\bar{v}$ .

Zakładając, iż ruchliwość średnia jest własnością charakterystyczną dla danego jonu i dla danego początkowego stężenia elektrolitu dyfundującego, można na podstawie znanych ruchliwości średnich jonów elek-



trolitu, obranego za wzorec, oceniać ruchliwości (średnie) wszelkich innych jonów, oczywiście dla tegoż samego stężenia wyjściowego.

Jako podstawę porównania autor obiera chlorek potasu. Rozpatrując krzywe spadku ruchliwości (zmierzonych konduktometrycznie) w różnych coraz wyższych stężeniach można łatwo dostrzec, że stosunek ruchliwości jonów chloru i potasu pozostaje (w granicach maksymalnego błędu 0,6%) stały, równy 1,02.

Stosunek ten jest zarazem stosunkiem ruchliwości średnich obu jonów.

Znając dla danego początkowego stężenia współczynnik dyfuzji chlorku potasu  $D$ , uzyskujemy dla dwóch niewiadomych  $\bar{v}_k$  i  $\bar{v}_a$  dwa równania

$$\bar{v}_a = 1,02 \bar{v}_k$$

$$\frac{F_2}{RT} \frac{\nu_k \nu_a}{\nu_k + \nu_a} \left( \frac{1}{\bar{v}_k} + \frac{1}{\bar{v}_a} \right) = \frac{1}{D}$$

Stąd  $\bar{v}_k$  i  $\bar{v}_a$  dają się oznaczyć z dość dużym przybliżeniem. Dla 0,1 n KCl  $\bar{v}_k$  w 18° równa się 60,75 cm<sup>2</sup> Ω<sup>-1</sup>.

Autor zastosował zmodyfikowany jak wyżej wzór Nernsta do oznaczenia średnich ruchliwości anjonów izobarycznych Fe(CN)<sub>6</sub><sup>=</sup>, Fe(CN)<sub>6</sub><sup>---</sup> i Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>---</sup> i średnich ruchliwości kationów Na<sup>+</sup>, Mg<sup>++</sup> i Ca<sup>++</sup> w warunkach  $t=18^\circ$  i  $c_0=0,1$  n. Oznaczone zostały przez autora współczynniki dyfuzji odpowiednich soli w 20°:

0,1 n K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	0,845 cm <sup>2</sup> d <sup>-1</sup>	0,1 n NaCl	1,166 ± 0,007 cm <sup>2</sup> d <sup>-1</sup>
0,1 n K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	0,917	0,1 n MgCl <sub>2</sub>	0,832 ± 0,003
0,1 n K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1,043	0,1 n CaCl <sub>2</sub>	0,896 ± 0,008

i obliczone ruchliwości średnie jonów w 18°:

Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>=</sup>	54,14	Na <sup>+</sup>	41,07
Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>---</sup>	55,96	Mg <sup>++</sup>	37,86
Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>---</sup>	57,08	Ca <sup>++</sup>	42,79

Współczynniki dyfuzji jonów Fe(CN)<sub>6</sub><sup>=</sup>, Fe(CN)<sub>6</sub><sup>---</sup> i Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>---</sup> mają się do siebie, zgodnie z regułą v. Hevesy'ego, jak odwrotności ładunku jonowego.

Zakład Chemji Fizycznej  
Politechniki Warszawskiej.

### R é s u m é.

L'équation de Nernst

$$D = \frac{RT}{F^2} \cdot \left( \frac{1}{\nu_k} + \frac{1}{\nu_a} \right) \frac{u_k u_a}{u_k + u_a}$$

$D$  signifiant le coefficient de diffusion d'un électrolyte infiniment dilué  $\nu_k$ ,  $\nu_a$  les valences,  $u_k$ ,  $u_a$  les mobilités du cation et de l'anion,  $R$  et  $F$



les constantes bien connues et  $T$  la température, permet de calculer le coefficient de diffusion à partir des mobilités ioniques de l'électrolyte. On peut de même calculer la mobilité d'un ion étant donné le coefficient de diffusion et la mobilité de l'autre ion. On obtient la valeur limite du coefficient  $D$  par extrapolation des résultats des mesures du coefficient de diffusion pour certain nombre de concentrations de départ.

Les mobilités des ions varient en fonction de la concentration, l'application immédiate de l'équation de Nernst au calcul du coefficient de diffusion d'un électrolyte devient impossible pour une concentration  $c$ , où  $c > 0$ ; on obtient précisément une valeur trop élevée du coefficient quand on introduit dans la formule de Nernst les mobilités limites, et trop faible dans le cas où l'on introduit la valeur des mobilités correspondantes à une concentration  $c$  égale à celle de départ.

Dans le but d'approprier l'équation de Nernst à des valeurs finies de concentration de départ l'auteur introduit dans les calculs le terme  $\bar{v}_i$  qu'il nomme mobilité moyenne.

La valeur de la mobilité moyenne doit satisfaire à la formule de Nernst, elle signifie aussi une vraie moyenne statistique des mobilités des ions diffusants.

La mobilité moyenne étant une grandeur caractéristique du ion donné et de la chute initiale de concentration, nous pouvons déduire les mobilités moyennes de toute une série de ions, celles des ions d'un seul électrolyte par exemple KCl étant connues.

La relation des mobilités des ions  $K^+$  et  $Cl^-$  reste constante à 0,6% près et égale à 1,02 pour toutes les concentrations de 0 à 0,1 normales.

On a donc deux équations

$$\bar{v}_a = 1,02 \bar{v}_k$$

$$\text{et } \frac{F^2}{RT} \frac{v_k v_a}{v_k + v_a} \left( \frac{1}{\bar{v}_k} + \frac{1}{\bar{v}_a} \right) = \frac{1}{D}$$

d'où les mobilités moyennes  $\bar{v}_k$  et  $\bar{v}_a$  peuvent être facilement calculées pour plusieurs concentrations de départ.

La mobilité moyenne du ion  $K^+$  pour une solution 0,1 normale est égale à  $60,75 \text{ cm}^2 \Omega^{-1}$ .

L'auteur a appliqué l'équation modifiée de Nernst au calcul de la mobilité moyenne des anions isobares  $Fe(CN)_6^{4-}$ ,  $Fe(CN)_6^{3-}$  et  $Cr_2O_7^{2-}$  ainsi que celle des cations  $Na^+$ ,  $Mg^{++}$  et  $Ca^{++}$ .

Les coefficients de diffusion des sels ont été évalués à  $20^\circ \text{ C}$  dans une série d'expériences:

0,1 n  $K_4Fe(CN)_6$ :  $0,845 \text{ cm}^2 \text{ d}^{-1}$

0,1 n  $K_3Fe(CN)_6$ :  $0,917$

0,1 n  $K_2Cr_2O_7$  :  $1,043$

0,1 n NaCl :  $1,166 \pm 0,007 \text{ cm}^2 \text{ d}^{-1}$

0,1 n  $MgCl_2$ :  $0,832 \pm 0,003$

0,1 n  $CaCl_2$  :  $0,896 \pm 0,008$

et les mobilités moyennes à  $18^\circ \text{ C}$  calculées:



$\text{Fe}(\text{CN})_6^{=}$ : 54,14  $\text{cm}^2 \Omega^{-1}$        $\text{Na}^+$ : 41,07  $\text{cm}^2 \Omega^{-1}$

$\text{Fe}(\text{CN})_6^{--}$ : 55,96       $\text{Mg}^{++}$ : 37,86

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$ : 57,08       $\text{Ca}^{++}$ : 42,79

Les mobilités des anions  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{=}$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{--}$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$  varient en raison inverse de leur valence, conformément à la règle de v. Hevesy.

Institut de Chimie physique  
de l'Ecole Polytechnique de Varsovie

---

### P R Z Y P I S Y:

1) S. Pleśniewicz, Trabajos del IX Congreso Internacional de Química Pura y Aplicada. II. 237, Roczniki Chem. 14, 764 (1934). 2) Nernst, Z. physik. Chem. 2, 616 (1888). 3) R. Haskell, Phys. Rev. 27, 145 (1908). 4) S. Pleśniewicz, Roczniki Chem. 14, 764 (1936). 5) G. v. Hevesy Z. physik. Chem. 149, 472 (1930). 6) Cohen, Bruins, Z. physik. Chem. 103, 349 (1923). 7) Ferguson Vogel, Phil. Mag. (7) 4, 233, 300 (1927).

---



## Współczynnik dyfuzji nadrenianu potasowego.

Le coefficient de diffusion du perrhénate de potassium.

(Otrzymano 4.V.1936).

Metodę opisaną wyżej w bieżącym zeszycie Roczników Chemji (str. 223) a obszerniej w tomie 14 Roczników (1934) str. 764, zastosowałem do badania dyfuzji nadrenianu potasowego \*).

Do badań sprowadziłem z Zakładów Dr. Theodor Schuchardt w Niemczech preparat  $KReO_4$  o gwarantowanej zawartości blisko 65% Re (teoretyczna zawartość renu w nadrenianie potasu wynosi  $\frac{186,31}{289,41} = 64,38\%$ ).

Badaniu poddałem kilka roztworów  $KReO_4$  o stężeniu bliskim 0,01 normalnego.

Do doświadczeń używałem dwukrotnie destylowanej wody, a zawartość soli oznaczałem metodą odparowywania roztworu w platynowej parownicze na łaźni wodnej. Liczne próby wykazały, że stężenie oznaczone drogą odparowania 20 cm<sup>3</sup> roztworu i zważenia przechowanej w eksikatorze suchej pozostałości, całkowicie zgadzało się ze stężeniem roztworu przyrządzonego drogą odważenia określonej ilości substancji i rozpuszczenia w odpowiedniej objętości wody.

Pomiary dyfuzyjne wykonywane były w temperaturze 20°. Temperatura pokoju była regulowana z dokładnością do 0,05°, temperatura wnętrza szafy z dyfuzjometrami wahała się w granicach kilka razy szczuplejszych.

Przytaczam w podanej niżej tabelicy zestawienie otrzymanych wyników dyfuzji.

T a b l i c a 1.

Ndośw.	$c_0$	$\varnothing$	$t$	$m \cdot 10^3$	$\frac{m^2}{c_0^2 t}$	$q$	$D_{20}$
190	0,010245	20	4	0,10159	24,5796	7,96	1,2187
189	0,010245	20	4	0,10642	26,9765	8,34	1,2185
180	0,010176	20	4	0,10746	27,8791	8,34	1,2593
184	0,00971	20	4	0,10193	27,5489	8,34	1,2444
185	0,00921	20	4	0,091566	24,7106	7,96	1,2252

Średnia 1,233

\*) Własności tej soli podane są w książce ldy i Waltera Noddacków Das Rhenium.



$c_0$  oznacza tu stężenie początkowe roztworu,  $\vartheta$  temperaturę,  $t$  czas w dobach,  $m$  ilość substancji w molach, która przedyfundowała do górnej części cylindra,  $q$  przekrój cylindra,  $D_{20}$  współczynnik dyfuzji w 20°.

Współczynnik dyfuzji 0,01 n  $KReO_4$  został oznaczony jako

$$D_{20} = 1,233 \pm 0,005 \text{ cm}^2 \text{ d}^{-1}$$

Dla oznaczenia średniej ruchliwości, jaką posiadają jony nadreniowe w procesie dyfuzji 0,01 n roztworu  $KReO_4$ , wypadnie najpierw oznaczyć średnią ruchliwość jonu potasu w tych samych warunkach. Opieram się, jak w poprzednim artykule, na założeniu, że stosunek ruchliwości jonów chloru i potasu jest stały w przedziale stężeń od  $c=0$  do  $c=0,01$ n. Stosunek ten jest w przybliżeniu równy  $\frac{1}{2} \left( \frac{65,5}{64,5} + \frac{62,0}{60,4} \right) = 1,02$ .

Liczniki liczb w nawiasach oznaczają tu ruchliwości jonu chloru w stężeniu  $c = 0$  i  $c = 0,01$  n, mianowniki odpowiednie ruchliwości jonu potasu.

Maksymalny błąd stosunku nie przekracza tu 0,6%.

Na podstawie wzoru Nernsta, mieszczącego średnie ruchliwości katjonu i anjonu

$$\frac{1}{D} = \frac{F^2}{RT} \frac{\nu_k \nu_a}{\nu_k + \nu_a} \left( \frac{1}{\bar{\nu}_k} + \frac{1}{\bar{\nu}_a} \right) \quad (1)$$

możemy napisać

$$19,245 \cdot 10^5 \cdot \left( \frac{1,02}{\bar{\nu}_a} + \frac{1}{\bar{\nu}_a} \right) = \frac{1}{D}$$

Z interpolacji wyników moich oznaczeń współczynnika dyfuzji 0,4, 0,3, 0,1 n roztworów chlorku potasu (w 18°) i wartości współczynnika dyfuzji dla  $c = 0$ , a więc liczb:

0,4	0,3	0,1	0,000
1,310	1,319	1,374	1,457

otrzymujemy dla 0,01 n roztworu w 18° liczbę  $1,452 \text{ cm}^2 \text{ d}^{-1} = 1,681 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sek}^{-1}$  \*).

$$\text{Stosując wzór (1), mamy: } 19,245 \left( \frac{1,02}{\bar{\nu}_a} + \frac{1}{\bar{\nu}_a} \right) = \frac{1}{1,681}$$

$$\frac{1}{\bar{\nu}_a} = 0,01531 \quad \bar{\nu}_a = 65,3$$

$$\frac{1}{\bar{\nu}_k} = 0,01561 \quad \bar{\nu}_k = 64,05$$

Otrzymaliśmy w ten sposób dla średniej ruchliwości jonu potasu podczas dyfuzji 0,01 n roztworu tej soli wartość  $64,05 \text{ cm}^2 \Omega^{-1}$ .

\*) Cohen i Bruins otrzymali dla 0,015 n KCl w 18°, wartość  $1,45 \text{ cm}^2 \text{ d}^{-1}$ ; zgadza się ona z otrzymaną drogą interpolacji wartością.



Dla otrzymania średniej ruchliwości jonu nadrenianowego w tychże warunkach podstawiamy tę wartość do równania (1) i otrzymujemy

$$19,245 \cdot 10^5 \left( 0,01561 + \frac{1}{\bar{v}_a} \right) = \frac{1}{D}$$

$$\text{w } 18^\circ: D = \frac{1,233}{1,052,86400} = 1,357 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sek}^{-1}$$

zatem

$$19,245 \left( 0,01561 + \frac{1}{\bar{v}_a} \right) = \frac{1}{1,357}$$

$$\frac{1}{\bar{v}_a} = 0,03830 - 0,01563 = 0,02269$$

$$\bar{v}_a = 44,07 \text{ cm}^2 \Omega^{-1}$$

Badanie przebiegu krzywych ruchliwości jonów równowartościowych w zależności od stężenia poucza<sup>1)</sup>, iż krzywe te posiadają podobny kształt i nachylenie; biegną one, powiedzielibyśmy, równoległe do siebie. Fakt ten potwierdza przypuszczenie, że spadkiem ruchliwości rządzi to samo prawo, niezależnie od natury jonu. Jeżeli jon nadrenianowy nie stanowi wyjątku z ogólnej reguły, różnica ruchliwości jonów  $K^+$  i  $ReO_4^-$  w rozcieńczeniu nieskończenie wielkiem powinna być w przybliżeniu równa różnicy średnich ruchliwości tych jonów dla stężenia początkowego 0,01 n.

Różnica ruchliwości średnich, odpowiadających dyfuzji roztworu 0,01 n wynosi, jak dowiedliśmy wyżej

$$\bar{v}_K - \bar{v}_{ReO_4^-} = 64,05 - 44,07 = 19,98.$$

Ruchliwość jonu  $ReO_4^-$  w stężeniu  $c = 0$  została oznaczona przez Rotha i Beckera<sup>2)</sup> jako 45,3  $\text{cm}^2 \Omega^{-1}$  zatem

$$u_K - u_{ReO_4^-} = 64,5 - 45,3 = 19,2$$

Otrzymujemy dobrą zgodność różnic ruchliwości.

Widzimy więc, że dyfuzjometryczna metoda oznaczania ruchliwości jonów może współzawodniczyć z konduktometryczną co do ścisłości dostarczanych wyników.

### Streszczenie.

Autor oznaczył współczynnik dyfuzji 0,01 n roztworu nadrenianu potasu w 20°

$$D_{20} = 1,233 \text{ cm}^2 \text{ d}^{-1}$$

i w oparciu o średnią ruchliwość jonu potasu w tej samej temperaturze i stężeniu wyjściowym, którą ze współczynnika dyfuzji oblicza jako

$$\bar{v}_K = 64,05 \text{ cm}^2 \Omega^{-1}$$

oznaczył średnią ruchliwość jonu nadrenianowego (0,01 n, 18°)

$$\bar{v}_a = 44,07 \text{ cm}^2 \Omega^{-1}$$



Zakładając, że prawo spadku ruchliwości w miarę wzrostu stężenia jest to samo dla jonu  $\text{ReO}_4^-$  co i dla jonu  $\text{K}^+$ , możemy wnioskować, że różnica ruchliwości średnich powinna być równa różnicy ruchliwości granicznych. Ta ostatnia wynosi według oznaczeń Rotha i Beckera

$$64,55 - 45,3 = 19,25$$

Istotnie różnica ruchliwości średnich ( $18^\circ$ , 0,01 n) równa się podług oznaczeń autora  $19,98 \text{ cm}^2 \Omega^{-1}$ .

Zakład Chemji Fizycznej  
Politechniki Warszawskiej

### R é s u m é.

L'auteur a mesuré le coefficient de diffusion d'une solution de perrhé-nate de potassium 0,01 normale à  $20^\circ$ .

$$D_{20} = 1,233 \text{ cm}^2 \text{ d}^{-1}$$

En adoptant le nombre  $64,05 \text{ cm}^2 \Omega^{-1}$  comme valeur de la *mobilité moyenne* du ion de potassium en solution 0,01 normale l'auteur calcule la mobilité moyenne du ion  $\text{ReO}_4^-$  à  $18^\circ$ .

$$\bar{v}_a = 44,07 \text{ cm}^2 \Omega^{-1}$$

La loi de décroissement de la mobilité du ion  $\text{ReO}_4^-$  par rapport à la concentration étant probablement la même que pour le ion  $\text{K}^+$ , la différence entre les mobilités moyennes des deux ions doit être égale à la différence des mobilités limites.

On peut évaluer celle ci par soustraction des mobilités limites. On trouve selon les mesures de Roth et de Becker:

$$64,55 - 45,3 = 19,25$$

Aussi d'après les mesures de l'auteur la différence des mobilités moyennes est égale à 19,98.

Institut de Chimie physique  
de l'Ecole Polytechnique de Varsovie.

### P R Z Y P I S Y.

1) S. Pleśniewicz Roczniki Chem. 16, 228 (1936), rys. 2. 2) W. A. Roth, G. Becker Z. physik. Chem. (A) 159, 27 (1932).



## O ksantogenianie sodowym.

Sur le xanthogénate de sodium.

(Otrzymano 4.V.1936).

Z wielu metod otrzymywania ksantogenianu sodu, podanych w literaturze<sup>1)</sup>, żadna nie jest dokładnie opisana. Są one przeważnie opatentowane ze względu na to, że solą tą posługują się w przemyśle jako środkiem do zwalczania szkodników<sup>2)</sup>, do wulkanizacji kauczuku<sup>2)</sup> oraz do wyrobu klisz fotograficznych<sup>3)</sup>. Zadaniem pracy niniejszej było znalezienie łatwej metody laboratoryjnej otrzymywania ksantogenianu sodu, zbadanie niektórych jego własności fizycznych i chemicznych, oraz znalezienie warunków sporządzenia trwałych roztworów wodnych.

### 1. *Otrzymywanie ksantogenianu sodu, jego przechowywanie i wietrzenie.*

Ze skąpych wiadomości, przytoczonych w literaturze<sup>1,2,3)</sup>, o metodach syntezy ksantogenianu sodu wywnioskowaliśmy, że produktami wyjściowymi są tu alkoholan sodu i dwusiarczek węgla. Postępując analogicznie, jak w syntezie ksantogenianu potasu<sup>4)</sup>, otrzymaliśmy wprawdzie ksantogenian sodu, ale w ilościach nieznacznych. Należało więc opracować łatwą metodę otrzymywania możliwie dobrej wydajności tej soli. W wyniku szeregu doświadczeń podajemy następującą metodę, posiadającą wymienione zalety.

Do kolby o pojemności 500 cm<sup>3</sup> z chłodnicą zwrotną wlewamy 200 cm<sup>3</sup> alkoholu etylowego 96%-ego, wrzucamy porcjami dwukrotną ilość (w stosunku do ilości teoretycznej obliczonej dla alkoholanu sodowego) ługu sodowego i ogrzewamy na łaźni wodnej w temp. wrzenia przez jedną godzinę. Po oziębieniu i odstaniu się otrzymanego w ten sposób alkoholanu sodowego zlewamy go do kolby dwulitrowej, oziębiamy do temp. 0° i porcjami, ciągle kłócąc i chłodząc, dodajemy doń trzykrotną (w stosunku do wymaganej teoretycznie ilości) ilość dwusiarczku węgla. Po upływie około 30 minut dolewamy porcjami, wyklócając i ziębiąc roztwór, eteru etylowego dotąd, aż przestanie wytrącać się osad. Ilość dodanego w ten sposób eteru, zależnie od warunków syntezy, przekracza niekiedy pięciokrotną objętość pierwotnego roztworu. Po upływie 2 godz. odsączamy wytrącony ksantogenian na lejku Büchnera, przemywamy eterem, wygniatamy łopatką szklaną i przenosimy do słóczków ze szkła brunatnego z korkiem doszlifowanym. Otrzymane w ten sposób kryształy ksantogenianu sodu mają wygląd drobnych, połyskują-



cych, blado-żółtych blaszek. Wydajność dochodzi do 90% wydajności teoretycznej.

Celem oczyszczenia otrzymanej w ten sposób soli, rozpuszczamy ją w 96%-ym alkoholu etylowym w temperaturze, nie przekraczającej 40°, przyczem na 2 g substancji bierzemy 1 g alkoholu. Gorący roztwór sączymy przez lejek Büchnera i przesącz oziębiamy do temp. 0°. Do oziębionego przesącza dodajemy porcjami (przy ciągłym wyklócaniu i ziębieniu) eteru etylowego. Po upływie 2 godzin oziębiony roztwór sączymy przez lejek Büchnera; osad przemywamy starannie eterem, wyciskamy łąpatką szklaną i przechowujemy w eksykatorze nad kwasem siarkowym, w zamkniętych słoiczkach ze szkła brunatnego. Przechowywane w naczyniach otwartych kryształy ksantogenu sodu wietrzeją, rozsypując się na blado-żółty, matowy proszek. Na drodze jodometrycznej<sup>5)</sup> ustaliliśmy, że ksantogenian sodu niezwiędziały, otrzymany po drugiej krystalizacji, wykazuje zawartość ksantogenu sodu o ok. 20% mniejszą od teoretycznej.

Np.: Odważono: 0,1153 g, znaleziono: 0,0924 g, zawartość ksant. sodu: 79,8%

„ 0,1092 g, „ 0,0877 g, „ „ „ 80,2%

„ 0,1118 g, „ 0,0892 g, „ „ „ 79,8%

Srednio: . . 79,93%

Ponieważ do niektórych prac stosuje się preparaty tylko 100%-owe, dlatego postanowiliśmy opracować możliwie szybką i nieskomplikowaną metodę otrzymywania 100%-ego ksantogenu sodu. Poddawanie wietrzeniu sproszkowanej soli na szkiełku zegarkowym w eksykatorze nad kwasem siarkowym nie dało dobrych rezultatów. Nie dało również dobrych rezultatów poddawanie wietrzeniu w próżni, — w obu razach otrzymano wprawdzie sól 99,3—99,6%-wą, jednak stwierdzono, że wietrzenie nie jest równomierne, a jego szybkość z czasem ulega zahamowaniu. Wietrzenie natomiast w próżni nad kwasem siarkowym w temp., nie przekraczającej 35°, dało dobre rezultaty. Otrzymaliśmy mianowicie produkt o zawartości ksantogenu sodu 99,96—100% (odważono 0,1409 g, oznaczono jodometrycznie 0,1410 g).

Proces wietrzenia przeprowadzaliśmy w sposób następujący: krystalizator o możliwie dużej powierzchni, po umieszczeniu na dnie cienkiej warstwy dobrze sproszkowanej soli, został przeniesiony do eksykatora próżniowego. Następnie eksykator ten był wstawiony do termostatu, ogrzanego do temp. 35°, połączony z dobrze działającą pompą wodną i sól poddana wietrzeniu przez 7—8 godzin (zaleca się wymieszanie substancji po trzech godzinach wietrzenia). Przebieg wietrzenia kontroluje się przez miareczkowanie jodometryczne próbki, zważonej w naczynku wagowym.

## 2. Niektóre własności fizyczne i chemiczne ksantogenu sodu.

Ksantogenian sodu, zależnie od warunków syntezy i wytrącania, wydziela się w igłach lub płatkach. Obie te odmiany, przechowywane



w naczyniach otwartych, wietrzeją, rozsypując się na matowy, żółtawy proszek. Ksantogengian sodu zwietrzały różni się od niezwiertzałego przede wszystkim odmiennym zachowaniem się w wyższej temperaturze. Podczas kiedy niezwiertzały ksantogengian sodowy topi się w temp. ok. 71°, 100%-owy ulega rozkładowi nie topiąc się. Jeżeli chodzi o przebieg wietrzenia ksantogengianu (w eksykatorze nad kwasem siarkowym), to stwierdziliśmy, że z postępem czasu zawartość procentowa ksantogengianu w odważonej próbce, oznaczona jodometrycznie, wzrasta do 99,4% (tabl. 1).

T a b l i c a 1.  
(Wietrzenie soli).

Data	Odważono:	Znaleziono:	Zawartość ksantogengianu sodu:
14.XI	0,1153	0,0924	79,8%
15.XI	0,1132	0,0934	92,5
18.XI	0,1062	0,1002	93,3
24.XI	0,1200	0,1151	95,8
28.XI	0,1055	0,1049	99,4

Proces więc wietrzenia polega na oddawaniu przez kryształy substancji lotnej, której charakter chemiczny i ilość należało określić. Badania nad określeniem charakteru chemicznego tej substancji rozpoczęliśmy od wykonania kilku analiz organicznych niezwiertzałego ksantogengianu na zawartość siarki, węgla i wodoru. Liczby, znalezione z analiz, przeliczyliśmy w stosunku procentowym do zawartości tych pierwiastków w odważonej próbce niezwiertzałego ksantogengianu (tabl. 2).

T a b l i c a 2.

	W a r t o ś c i o b l i c z o n e :				W a r t o ś c i z n a l e z i o n e :		
	K s a n t o g e n i a n s o d u				Analiza I	Analiza II	
	100%-y	z 1 cz. C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	z 0,5 cz. C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	z 1 cz. CS <sub>2</sub>	z 2 cz. H <sub>2</sub> O		
S:	44,44%	33,68%	38,32%	58,18%	35,56%	36,11%	35,88%
C:	25,00	32,10	28,74	21,82	20,00	20,42	20,07
H:	3,47	5,79	4,79	2,27	5,00	4,67	4,78

Ponieważ otrzymując ksantogengian sodu, posługiwaliśmy się 96%-ym alkoholem etylowym, eterem i dwusiarczkiem węgla, należało określić, z którym z tych związków krystalizuje ksantogengian. W tym celu wykonaliśmy obliczenia zawartości procentowej siarki, węgla i wodoru w założeniu, że ksantogengian sodu krystalizuje: a) z jedną cząsteczką alkoholu, b) z 0,5 cząst. alkoholu, c) z jedną cząsteczką CS<sub>2</sub>, d) z dwiema cząsteczkami wody, oraz dla 100%-ego ksantogengianu (tabl. 2).



Porównyując liczby, znalezione z analiz, z liczbami obliczonymi, (tabl. 2) widzimy, że znalezione ilości siarki i węgla są najbardziej zbliżone do wartości obliczonych dla ksantogenu sodu, krystalizującego z dwiema cząsteczkami wody. Znalaziona natomiast wartość na wodór jest zbliżona do wartości, obliczonej dla ksantogenu, krystalizującego z 0,5 cząst. alkoholu oraz z dwiema cząsteczkami wody. Porównanie jednak znalezionych i obliczonych wartości na węgiel i siarkę przemawia za tem, że ksantogen sodu krystalizuje nie z alkoholem, lecz z dwiema cząsteczkami wody. Słuszność powyższego wniosku potwierdziliśmy ostatecznie przez bezpośrednie zbadanie hygroskopijności soli odwodnionej. W tym celu odważoną w naczynku wagowym próbkę odwodnionej soli umieszczaliśmy w słoju eksykatorowym, zawierającym wodę. Przyciąganie przez sól pary wodnej oznaczaliśmy, ważąc co pewien czas naczynko wagowe wraz z badaną substancją. Okazało się, że po pewnym określonym czasie dalsze przyciąganie pary wodnej przez sól ustało, a całkowita ilość wody zaabsorbowanej odpowiadała hydratowi:  $C_2H_5O.CS.SNa.2H_2O$ .

W analogiczny sposób stwierdziliśmy, że sól odwodniona przyciąga również parę alkoholu metylowego i etylowego oraz parę dwusiarczku węgla.

### 3. Niektóre własności wodnych roztworów ksantogenu sodu.

Wodne roztwory ksantogenu sodu po pewnym czasie ulegają rozkładowi. Dlatego przedsięwzięliśmy szereg badań nad utrwaleniem wodnych roztworów ksantogenu, używając wody bądź raz destylowanej z metalowej destylarki, bądź dwa razy, z zastosowaniem do drugiej destylacji nadmanganianu potasu i zwykłego aparatu szklanego. Roztwory o znanym stężeniu umieszczaliśmy w termostacie o temp.  $25^{\circ}$ . W określonych odstępach czasu pobieraliśmy próbki pipetą o pojemności  $10\text{ cm}^3$  i miareczkowaliśmy je metodą jodometryczną. Zestawiając wyniki doświadczeń nad roztworami ksantogenu, sporządzonymi w wodzie raz destylowanej, niewygotowanej i wygotowanej (tabl. 3 a i b), doszliśmy do wniosku, że rozkład ksantogenu sodu zachodzi w dwu kierunkach:

T a b l i c a 3.

a) Woda raz dest. niewygotowana (wysycona dwutl. węgla)			b) Woda raz destylowana wygotowana		
g ksant. na $100\text{ cm}^3$ roztworu	Czas w min.	$\text{cm}^3$ jodu na $10\text{ cm}^3$ roztworu	g ksant. na $100\text{ cm}^3$ roztworu	Czas w min.	$\text{cm}^3$ jodu na $10\text{ cm}^3$ roztworu
ok. 0,72	0	24,26	ok. 0,72	0	25,12
	75	22,57		60	25,10
	120	22,10		120	25,09
	180	21,66		180	25,10

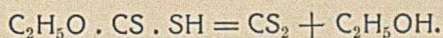
Roztwór emulguje w obu przypadkach po upływie kilku minut.



I. Porównyując liczbę  $\text{cm}^3$  jodu, zużytego na odmiareczkowanie po określonym czasie 10  $\text{cm}^3$  roztworu, widzimy, że w razie stosowania wody raz destylowanej, niewygotowanej, wysyczonej dwutlenkiem węgla, ilość jodu, służąca do miareczkowania pobieranych próbek, szybko maleje (tabl. 3 a), natomiast roztwory, sporządzone w wodzie raz destylowanej wygotowanej (tabl. 3 b), wykazują w tym samym czasie bardzo nieznaczny spadek zużytego jodu. Ponieważ woda destylowana niewygotowana zawiera rozpuszczony  $\text{CO}_2$ , który przez gotowanie całkowicie zostaje usunięty, dlatego rozkład roztworu należy przypisać wpływowi kwasu węglowego, który wypiera słabszy odeń kwas ksantogenowy:

$$2\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CS} \cdot \text{SNa} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CS} \cdot \text{SH};$$

kwas ksantogenowy ulega prawdopodobnie skolei samorzutnemu rozpadowi:



II. Prowadząc doświadczenia w wodzie raz destylowanej, niewygotowanej, wygotowanej, oraz w wodzie dwa razy destylowanej, spostrzegliśmy, że w wodzie raz destylowanej, niewygotowanej i wygotowanej, powstaje emulsja już po upływie kilku minut, natomiast w wodzie dwa razy destylowanej roztwór emulguje dopiero po kilku dniach. O występowaniu emulsji w roztworach wodnych ksantogenianu potasu wspomina B. Holmberg<sup>6)</sup>, tłumacząc jej powstawanie działaniem na roztwór tlenu atmosferycznego. Celem sprawdzenia, czy przypuszczenia Holmberga stosują się również do roztworów wodnych ksantogenianu sodu, wykonaliśmy szereg doświadczeń w strumieniu tlenu. Okazało się, że w razie przepuszczania przez roztwór tlenu nawet w przeciągu około 10 godzin, — roztwór nie emulguje. Powstawanie więc emulsji w roztworach wodnych ksantogenianu sodu nie jest spowodowane ani bezpośrednim wpływem dwutlenku węgla (gdyż woda raz destylowana, wygotowana nie zawiera  $\text{CO}_2$ ), ani tlenu atmosferycznego. Ponieważ druga destylacja wody powoduje znaczne opóźnienie powstawania emulsji, przeto należałoby przypuszczać, że przez drugą destylację wody chociaż nie usuwa się całkowicie czynnika, powodującego powstawanie emulsji (roztwory emulgowały po upływie kilku dni), to jednak jej powstawanie znacznie się opóźnia. Przyspieszenie powstawania emulsji w wodzie raz destylowanej, niewygotowanej i wygotowanej należy, naszym zdaniem, przypisać katalitycznemu działaniu jakiejś bliżej dotąd niezbadanej substancji nielotnej, która przez drugą destylację zostaje usunięta.

Na podstawie przytoczonych rozumowań stwierdzamy, że roztwór ksantogenianu sodu, sporządzony w wodzie raz destylowanej niewygotowanej, ulega rozkładowi pod wpływem: 1) kwasu węglowego i 2) czynnika, powodującego powstawanie emulsji. Po usunięciu kwasu węglowego przez wygotowanie wody raz destylowanej, a więc po



wyeliminowaniu jego wpływu rozkładowego, mogliśmy ilościowo stwierdzić, że rozkład roztworu ksantogenu sodowego zachodzi przede wszystkim pod wpływem kwasu węglowego. Powstawanie natomiast emulsji powoduje nieznaczną zmianę jego stężenia. Dla ilustracji przytaczamy tablicę, przedstawiającą wartości zmiany stężenia roztworu pod wpływem kwasu węglowego i czynnika, powodującego powstawanie emulsji (tabl. 4).

T a b l i c a 4.

Rozkład pod wpływem czynn. emulg.			Rozkład w strumieniu CO <sub>2</sub> .		
Roztwór ksant. sodu, sporządzony w wodzie raz dest., wygotowanej			Roztwór ksant. sodu, sporządzony w wodzie 2 razy destylowanej, wygotowanej		
Czas w min.	cm <sup>3</sup> jodu na 10 cm <sup>3</sup> roztworu	Różnica stężenia w %	Czas w min.	cm <sup>3</sup> jodu na 10 cm <sup>3</sup> roztworu	Różnica stężenia w %
0	29,35	100,0	0	26,30	100,0
60	29,36		60	24,40	
120	29,30		120	23,15	
180	29,30	99,8	180	22,49	85,5
Roztwór emulguje po kilku minutach			Roztwór klarowny		

T a b l i c a 5.

Zachowanie się roztworów wodnych ksantogenu sodu:

W strumieniu tlenu			W strumieniu azotu		
g ksant. na 100 cm <sup>3</sup> roztworu	Czas w min.	cm <sup>3</sup> jodu na 10 cm <sup>3</sup> roztworu	g ksant. na 100 cm <sup>3</sup> roztworu	Czas w min.	cm <sup>3</sup> jodu na 10 cm <sup>3</sup> roztworu
ok. 0,72	0	25,15	ok. 0,72	0	24,90
	60	25,15		60	24,90
	120	25,15		120	24,90
	300	25,15		300	24,86
Roztwór klarowny			Roztwór klarowny		

Prowadząc doświadczenia z roztworami ksantogenu sodu około 0,05 mol., sporządzonemi w wodzie dwa razy destylowanej wygotowanej, w strumieniu azotu i tlenu, stwierdziliśmy, że oba te gazy, przepuszczane ciągłym strumieniem przez roztwór, nie wpływają na zmianę jego stężenia (tabl. 5). Innymi słowy azot i tlen jednakowo dobrze zabezpieczają roztwór ksantogenu od rozkładającego wpływu dwutlenku węgla. Więc z dwu tych gazów należało wybrać bardziej odpowiedni, któryby w warunkach laboratoryjnych zabezpieczał możliwie całkowicie roztwór od rozkładu. W tym celu wykonaliśmy kilka doświadczeń, na



podstawie których można stwierdzić, że jedynie azot możliwie całkowicie zabezpiecza wodny roztwór ksantogenianu sodu od rozkładu. Doświadczenia wykonaliśmy w temp. 25° z roztworami ok. 0,05 mol., sporządzonymi w wodzie dwa razy destylowanej, jednocześnie przepuszczając azot i dwutlenek węgla, lub dwutlenek węgla i tlen. Zgodnie z wynikami, zebranymi w tabl. 6, tlen, współdziałając z dwutlenkiem węgla, powoduje powstawanie emulsji. Azot natomiast, przepuszczany równocześnie z dwutlenkiem węgla, zabezpiecza roztwór od emulgowania się.

T a b l i c a 6.

Zachowanie się roztworów wodnych ksantogenianu sodu:

W strumieniu CO <sub>2</sub> i O <sub>2</sub> :				W strumieniu CO <sub>2</sub> i N <sub>2</sub> :			
g ksant. na 100 cm <sup>3</sup> roztworu	Czas w min.	cm <sup>3</sup> jodu na 10 cm <sup>3</sup> roztworu	Różn. stężenia w %	g ksant. na 100 cm <sup>3</sup> roztworu	Czas w min.	cm <sup>3</sup> jodu na 10 cm <sup>3</sup> roztworu	Różn. stężenia w %
ok. 0,72	0	25,55	100,0	ok. 0,72	0	24,19	100,0
	60	24,63			60	23,56	
	120	23,90			120	23,02	
	360	22,44	87,8		360	21,50	88,8

Roztwór emulguje po kilkunastu minutach.

Roztwór klarowny.

Na początku niniejszego rozdziału wzmiankowaliśmy, że roztwór ksantogenianu sodu ulega rozkładowi pod wpływem: 1. dwutlenku węgla i 2. czynnika, powodującego powstawanie emulsji. Przytem wyraziliśmy przypuszczenie, że przyspieszenie powstawania emulsji w wodzie raz destylowanej jest spowodowane katalitycznym działaniem na roztwór jakiejś substancji nietlotnej. Nie wdając się bliżej w charakter chemiczny tej substancji, możemy tutaj jedynie wzmiankować, że prawdopodobnie jest ona przenośnikiem tlenu w wypadku jednoczesnego współdziałania dwutlenku węgla (tabl. 6). Opóźnienie powstawania emulsji w wodzie dwa razy destylowanej, wygotowanej jest prawdopodobnie spowodowane tem, że wskutek jej wygotowania zostaje usunięty tlen i dwutlenek węgla, których nagromadzenie się w ilościach, wystarczających do powstania emulsji, wymaga dłuższego czasu, — powtórna zaś destylacja usuwa czynnik katalizujący (przenośnik tlenu?), który w przypadku wody raz destylowanej przyspieszał powstawanie emulsji. Są to jednak jedynie przypuszczenia, wymagające poparcia doświadczalnego.

Na tle opisanych danych doświadczalnych możemy podać następujące wskazówki, dotyczące sporządzenia trwałych roztworów wodnych ksantogenianu sodu:

a) Roztwory ksantogenianu sodu należy przygotowywać bezpośrednio przed użyciem.

b) Do sporządzenia roztworów należy używać wody dwa razy destylowanej, świeżo wygotowanej. Dobrze jest wodę dwa razy destylowaną wygotować i oziębć w strumieniu azotu.



W podanych warunkach roztwór ksantogenianu sodu praktycznie nie ulega zmianie stężenia przez czas od trzech do dziesięciu godzin, zależnie od stężenia roztworu.

Poczuwamy się do miłego obowiązku złożenia serdecznego podziękowania Panu Prof. Dr. E. Bekierowi za życzliwe interesowanie się naszą pracą, Panu Prof. Dr. K. Sławińskiemu za wypożyczenie aparatury do analiz organicznych, oraz Panu Dr. W. Zacharewiczowi za bezpośrednią pomoc, okazaną przy wykonywaniu tych analiz.

Wilno, Zakład Chemji Fizycznej  
U. S. B.

### *Zusammenfassung.*

1) Es wurde eine Methode der Herstellung von reinem Natriumxanthogenat beschrieben. Man behandelt eine gesättigte alkoholische Natriumalkoholat-Lösung mit einem grossen Überschuss von Schwefelkohlenstoff (etwa das dreifache der theoretischen Menge) und lässt eine halbe Stunde stehen. Hierauf fügt man stufenweise zu dieser Lösung, in der Kälte ( $0^{\circ}$ ) unter ständigem Umrühren, das fünffache Volumen Äthyläthers hinzu. Man filtriert den Niederschlag ab und wäscht mit Äthyläther einige Male nach. Auf diese Weise erhält man ein Reinpräparat von der genauen Zusammensetzung:  $C_2H_5O \cdot CS \cdot SNa \cdot 2H_2O$

2) Lässt man die kristallwasserhaltige Substanz einige Zeit über Schwefelsäure im Exsiccator stehen, so verliert sie das Kristallwasser und zerfällt zu einem feinen mattgelblichen Pulver.

3) Zur Herstellung des wasserfreien Natriumxanthogenats lässt man die sehr fein zerteilte kristallwasserhaltige Substanz in einem mit konzentrierter Schwefelsäure beischickten Vacuumexsiccator bei  $35^{\circ}$  (bei höherer Temperatur erfolgt Zersetzung des Salzes) verwittern. Nachdem man derartig während sieben Stunden die Substanz der Verwitterung ausgesetzt hat, bekommt man eine praktisch völlig wasserfreie Substanz (99,94 — 100%).

4) Es wurde festgestellt, dass das wasserfreie Natriumxanthogenat hygroskopisch ist (unter Bildung des  $C_2H_5O \cdot CS \cdot SNa \cdot 2H_2O$ ); auch zieht es unter starkem Zerfliessen Methanol und Äthanoldampf an sich.

Des weiteren wurde die Beständigkeit der wässrigen Natriumxanthogenatlösungen untersucht.

5) Löst man das Natriumxanthogenat in einmal (mit Hilfe eines Zinnkühlers) destilliertem Wasser, so tritt schon nach einigen Minuten eine merkliche durch Zersetzung des Salzes entstehende Emulsion auf. Be-



nutzt man als Lösungsmittel ein zweifach durch einen Glaskühler destilliertes Wasser, so kann die Emulsionsbildung erst nach einigen Tagen nachgewiesen werden. Diese Emulsionsbildung in einmal destilliertem Wasser ist wahrscheinlich durch eine katalytische Wirkung einer noch näher unbekanntenen, nicht flüchtigen Substanz beschleunigt. Durch wiederholte Destillation des Wassers wird diese Substanz entfernt.

Die Konzentrationsabnahme des Natriumxanthogenats (jodometrisch bestimmt), die durch diese Emulsionsbildung stattfindet, ist jedoch kaum bemerkbar.

6) Es wurde festgestellt, dass eine Zersetzung der Natriumxanthogenatlösungen auch unter dem Einfluss von Kohlensäure statt hat. Diese Zersetzung geht aber ohne Emulsionsbildung vor sich. Die dadurch bewirkte Konzentrationsabnahme des Natriumxanthogenats (jodometrisch bestimmt) ist in diesem Falle schon beträchtlich (Tab. 4). Sie wächst mit der Zeit und mit steigender  $\text{CO}_2$ -Konzentration.

7) Es empfiehlt sich die beständigen Natriumxanthogenatlösungen durch Lösen des Salzes in doppelt destilliertem, frisch ausgekochtem und in  $\text{N}_2$ -Atmosphäre gekühltem Wasser herzustellen.

Physikalsch-Chemisches Institut  
der Stefan Batory Universität  
Wilno.

---

#### PRZYPISY.

1) Chem. Zentr.: I, 2490 (1934), I. J. Frenkel (Pat. Ros. 31438, I, 2655 (1934), Shell Development Co (Pat. Kanad.) 711334 II, 1365 (1932), American Cyanamid Co (Pat. Am.) 1852110 II, 2109 (1932), N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij (Pat. Ang. (377077) I, 1220 (1930), Rubber Service Laboratories Co (Pat. Am. 1718937). 2) Chem. Zentr.: II, 2109 (1932), N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschap. 3) Chem. Zentr.: I, 330 (1932), N. V. Philips Gloeilampenfabriken. 4) Zeise, Ann. Phys. 35, 501. 5) E. Rupp. i Krauss, B. 35, 4157 (1902). 6) B. Holmberg, Z. phys. Chem. 88, 386 (1914).

---







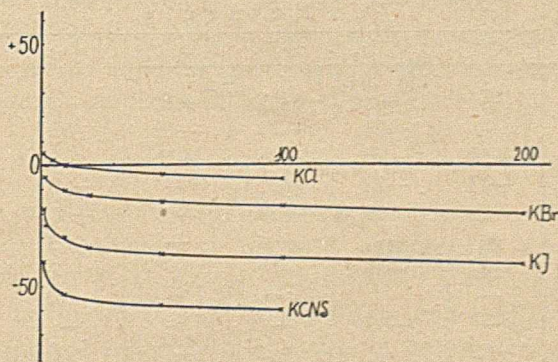
było możliwe przy użyciu naczynka  $U$ , gdzie koniec jednej z elektrod porównawczych był bezpośrednio zanurzony do płynu organicznego.

W pierwszym rzędzie zbadałem napięcie elektryczne, wytwarzające się na granicy faz: alkohol izobutyłowyy/roztwór wodny, pod wpływem soli potasowych chlorowców. Wyniki tych pomiarów przedstawiam w tabl. 1 i na rys. 2.

T a b l i c a 1.

Stężenie	N a p i ę c i e			
	KCl	KBr	KJ	KCNS
200	—	-21	-41	—
100	-6	-17	-39	-60
50	-4	-15	-36	-58
20	—	-12	-34	—
10	0	-9	-29	-53
5	+2	—	-27	—
1	+5	-5	-18	-40
0,5	(+3)	(-8)	(-24)	—
0,2	—	(-5)	—	—
0,1	(-4)	—	(-19)	-27
0,05	—	—	(+5)	—

Stężenie soli w wodzie jest podane w miligramrównoważnikach (mn) na litr w pierwszej kolumnie tabeli i na wykresie na osi odciętych; w dalszych kolumnach tabeli i na osi rzędnych wykresu znajdują się wielkości napięć elektrycznych w miliwoltach. Znak napięcia elektrycznego odpowiada tej elektrodzie, której roztwór graniczył z alkoholem izobutyłowyy. W teje tabeli i wykresie podaje również odpowiednie



Rys. 2.

wartości dla rodanku potasu ze względu na podobieństwo chemiczne jonu rodankowego z jonami chlorowców. Wartości napięć elektrycznych tego elektrolitu są tutaj nieco większe od wartości, otrzymanych w pracy poprzedniej. Ta zmiana jest spowodowana właśnie zastosowaniem ulepszonej metody pomiaru (naczynko  $W$ , zamiast rurki  $U$ , jak poprzednio). Poza tem starałem się jeszcze zmierzyć napięcie elektryczne, wytwarzające się na granicy faz przy użyciu żelazocyjanku potasu i żelazicyjanku potasu. Wyników nie podaję jednak, ponieważ zmierzone wielkości napięć nie są powtarzalne. Dla obu wymienionych soli są one dodatnie, w przeciwieństwie do pozostałych soli anjonów pierwszej grupy analitycznej Bunsena, i wynoszą ok.  $+30$  mV przy stęż. 10 mn. Obie sole wykazują



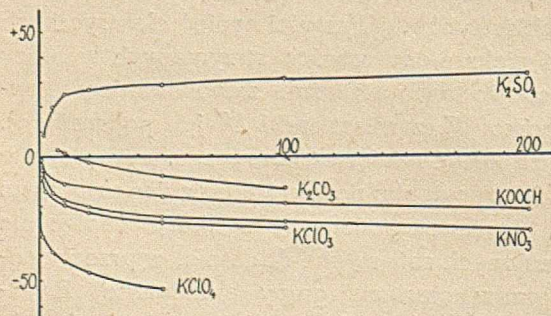
poza to zupełnie podobieństwo w swym zachowaniu się a mianowicie napięcia elektryczne ustalają się przy ich użyciu niezmiernie wolno (ok. 2 godz.), rosnąc powoli od zera [ $K_3Fe(CN)_6$ ], lub też nawet od wartości ujemnych [ $K_4Fe(CN)_6$ ]. Poza to roztwór wodny w okolicy granicy z alkoholem powoli lecz wyraźnie brunatnieje, co stoi zapewne w związku z powolnym ustalaniem się napięcia i polega, jak przypuszczam, na tym, że anjony żelazo- albo żelazocyjanowe pod wpływem alkoholu izobutylowego zmieniają się powoli na katjony żelazowe.

Wyników pomiarów dla stężeń niższych od 1 mn nie uwzględniłem na wykresach, ponieważ w tak małych stężeniach pomiary stają się mniej pewne; lecz wydaje się prawdopodobnym, że na kilku z przytoczonych krzywych występują pomiędzy stężeniem 1 mn i 0,1 mn załamania, co najdokładniej zbadałem dla jodku potasu; wyniki te przytaczam w tabeli w nawiasie, ponieważ jest możliwe, iż w tak małych stężeniach występują na jaw wpływy uboczne, które trudno wyeliminować.

W dalszym ciągu pracy zbadałem jeszcze cały szereg soli potasowych kwasów tlenowych. Pomiary te są zebrane w tabl. 2 i na rys. 3.

T a b l i c a 2.

Stężenie	N a p i ę c i e					
	KClO <sub>4</sub>	KClO <sub>3</sub>	KNO <sub>3</sub>	KOOCH	K CO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
200	—	—	-31	-22	—	+33
100	—	-29	-26	-19	-13	+31
50	-53	-26	-24	-16	- 8	+29
20	-47	-22	-21	—	- 3	+28
10	-41	-19	-18	- 9	+ 1	+24
7,5	—	—	—	—	+ 3	—
5	-37	-16	-14	—	(- 2)	+21
2,5	—	—	—	—	(- 0)	—
2	—	-15	—	—	—	—
1	-32	—	- 8	- 6	(0)	+ 9
0,5	—	—	—	—	(0)	—
0,2	-21	-1	- 2	- 3	(- 2)	+13



Rys. 3.

Odnosnie do tych pomiarów należy zauważyć, że napięcie elektryczne, otrzymane w razie stosowania roztworów nadchloranu, chloranu, azotanu i mrówczanu potasu, ustalają się natychmiast i są bardzo trwale; natomiast w razie stosowania roztworów węglanu i siarczanu potasu



ustalają się bardzo wolno (około 1 godziny), przypominając swym zachowaniem się zupełnie żelazo- i żelazicyjanek potasu. Wyniki są tutaj wszakże powtarzalne i dają na wykresie krzywe o regularnym przebiegu, aczkolwiek w przypadku węglanu potasu napięcia elektryczne stają się poniżej stężenia 7,5 mn niewyraźne i nie powtarzają się dokładnie. Ustalenie się napięć w razie roztworu węglanu potasowego odbywa się w ten sposób, że naprzd napięcia są dość znaczne ujemne i powoli rosną do wartości, podanych w tablicy i na wykresie.

Bardzo ciekawie zachowuje się siarczan potasu, który wytwarza ładunek dodatni w fazie alkoholowej w przeciwieństwie do reszty zbadanych soli. Napięcia, otrzymane w razie stosowania tego elektrolitu, ustalają się w ten sposób, że naprzd opadają dość szybko, a następnie wolno rosną aż do wielkości, podanych w tabeli i zaznaczonych na wykresie.

Z pomiarów, zebranych w pracy niniejszej, nie chcę wyciągać narazie jeszcze żadnych wniosków teoretycznych. Na to materiał jest jeszcze zbyt ubogi, aczkolwiek nasuwają się z niego już pewne ciekawe spostrzeżenia zarówno odnośnie do soli kwasów, zawierających tlen, jak i kwasów beztlenowych (chlorowców). Napięcia elektryczne, powstające pod wpływem soli potasowych chlorowców, stoją niewątpliwie w związku z wielkością promieni anjonów (ponieważ katjon był zawsze ten sam), zgodnie z poglądami wyrażonemi przez kilku autorów<sup>3)</sup>.

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

Zmierzyłem napięcia elektryczne, tworzące się na granicy faz: alkohol izobulowy/roztwór wodny. Roztwór wodny był roztworem rozmaitych soli potasowych w różnych stężeniach. Zmieniając w składzie soli potasowych anjon, a zachowując stale ten sam katjon (potas) uzyskałem w ten sposób dane, odnoszące się do wpływu anjonów na wielkość napięcia na granicy dwu ciekłych faz. Wyniki pomiarów przedstawiłem w tabelach 1 i 2 oraz na wykresach 2 i 3.

Pracownia Chemiczna  
Gimn. im. Sułkowskich w Rydzynie.

---

### *S u m m a r y.*

Electric potentials at the interface isobutylic alcohol/aqueous solution have been measured. Solutions of several salts of potassium in different concentrations have been used as the aqueous phase. By varying the anion without changing the cation of the salt, preliminary orientation



has been obtained about the influence of various anions on the electric potential at the interface of two liquid phases. The results are represented in tables 1 and 2 and in diagrams 2 and 3.

Prince Sułkowski Gymnasium  
Rydzyń, Poland.

---

PRZYPISY.

1) K. Karczewski, *Roczniki Chem.* 16, 126 (1936). 2) K. Karczewski, *Roczniki Chem.* 16, 69 (1936). 3) Bjerrum i Larsson, *Z. phys. Chem.*, 127, 358 (1927); Farka's. *Z. Elektrochem.*, 38, 655 (1932).

---



## Wpływ składu roztworu na przebieg krzywej elektrokapilarnej rtęci.

L'influence de la composition des solutions des différents électrolytes sur la courbe électrocapillaire du mercure.

(Otrzymano 18.V.1936).

Badaniem zjawiska elektrokapilarnego, występującego na rtęci, będącej w zetknięciu z roztworem elektrolitu, zajmowało się wielu autorów. Badania te stoją w ścisłym związku z hipotezami, dotyczącymi budowy t. zw. warstwy podwójnej (międzyfazowej). Stwierdzony charakterystyczny wpływ niektórych substancji na przebieg krzywej elektrokapilarnej oraz inne fakty doświadczone doprowadziły O. Sterna<sup>1)</sup> do opracowania nowej „adsorbcyjnej“ teorii warstwy podwójnej.

W myśl tej teorii należało się spodziewać wpływu na przebieg krzywej elektrokapilarnej zarówno stężenia, jak i rodzaju elektrolitu. Nadto może występować jeszcze wpływ potencjału elektrokinetycznego w przypadku stosowania do badań napięcia powierzchniowego nie zwykłego zestawienia według Lippmanna, lecz urządzenia Kučery<sup>2)</sup>, gdzie wartość napięcia powierzchniowego jest mierzona ciężarem kropli rtęci wypływającej z wąskiej szklanej kapilary. Oprócz tych dwu istnieją jeszcze liczne inne sposoby pomiaru napięcia powierzchniowego.

Publikacja niniejsza zawiera opis badań, wykonanych klasyczną metodą statyczną Lippmanna-Gouy'a oraz dynamiczną Kučery, których celem było sprawdzenie teorii Sterna. Liczne badania dotychczasowe<sup>3)</sup> nie pozwalają na porównanie krzywych elektrokapilarnych rtęci w różnych elektrolitach, ponieważ nie były wykonane na tej samej aparaturze oraz nie zawierają badań nad roztworem soli z trójwartościowymi katjonami.

### CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.

1. *Opis aparatury.* W wyznaczaniu krzywych elektrokapilarnych posługiwano się równolegle dwiema metodami: statyczną, opracowaną przez Lippmanna i udoskonaloną przez Gouy'a<sup>4)</sup> i dynamiczną, t. j. kropłowej elektrody, opracowaną przez Kučere<sup>5)</sup>.

W badaniach, wykonywanych metodą statyczną, położenie menisku katody rtęciowej w kapilarze określano zapomocą katetometru, umieszczonego obok, z dokładnością 0,06 mm. Różnicę poziomów rtęci odczytywano z dokładnością 0,05 cm na działce milimetrowej. Średnica kapilary wynosiła około  $3 \times 10^{-3}$  cm.



W pomiarach, wykonywanych metodą dynamiczną, wypływające z kapilary krople rtęci łapano do szklanej łyżeczki, umieszczanej stale w tej samej odległości od wylotu kapilary, i następnie ważono. Do oznaczenia czasu ich wypływu używano precyzyjnego sekundomierza.

Rtęć do pomiarów dokładnie oczyszczano chemicznie, a następnie poddawano dwukrotnej destylacji.

Roztwory sporządzano przez ważenie: w niektórych przypadkach sprawdzano ich miano dodatkowo miareczkowaniem.

Do pomiaru używano zwykle 40 cm<sup>3</sup> roztworu i około 15 cm<sup>3</sup> rtęci do sporządzanie anody.

2. *Sposób wykonywania pomiarów.* Każdorazowy pomiar poprzedzało wyznaczenie elektromotorycznej siły ogniwa — akumulatora — metodą kompensacyjną. Potencjał anody, którego znajomość jest konieczna do każdorazowego określenia potencjału polaryzowanej ujemnie katody, oznaczano analogicznie przez porównanie z normalną elektrodą kalomelową.

Elektromotoryczną siłę polaryzacji zwiększano w metodzie statycznej co 0,1 V., za każdym razem określano przytem wysokość słupka rtęci, sprowadzając menisk rtęci w kapilarze do początkowego poziomu.

Naogół jednak stwierdzić należy większą czułość metody dynamicznej, gdzie zmiany elektromotorycznej siły polaryzacji o 0,001 V. już wywołują — niezależnie od rodzaju użytego roztworu — dostrzegalną zmianę ciężaru wypływających z kapilary kropli rtęci, podczas gdy w metodzie statycznej niejednokrotnie menisk rtęci nie przesunął się nawet przy zmianie napięcia o 0,1 V.

W metodzie „dynamicznej“ tok postępowania był następujący: po oznaczeniu napięcia ogniwa i potencjału anody regulowano wysokość naczynka poziomowego tak, by czas wypływu 20 kropli rtęci wynosił przy niepołączonych elektrodach około 40 sekund. Takie postępowanie spowodowane było stwierdzoną doświadczalnie zależnością pomiędzy postacią krzywej elektrokapilarnej a czasem tworzenia się kropli rtęci w danym roztworze. Z pomiarów, wykonanych w tym kierunku, okazuje się, że najlepiej nadają się do wyznaczania krzywych elektrokapilarnych krople dwusekundowe. Wykonano również serję pomiarów, gdzie zachowano stałą różnicę poziomów rtęci w różnych elektrolitach.

Rtęć przed polaryzowaniem wypływała z kapilary najpierw przez około 15 minut, przy niepołączonych elektrodach, a następnie przez 15 minut, przy krótkim spięciu obydwu elektrod.

Elektromotoryczną siłę polaryzacji zmieniano i w tym przypadku w odstępach 0,1 V. i oznaczano odpowiadający danej wartości napięcia ciężar 20 kropli rtęci, albo ich czas wypływu; w wielu przypadkach jedno i drugie.

Temperatura pomiarów wynosiła około 17°. Dla utrzymania stałości temperatury nie stosowano żadnych specjalnych urządzeń ze względu na małą wartość współczynnika temperaturowego mierzonej zależności.

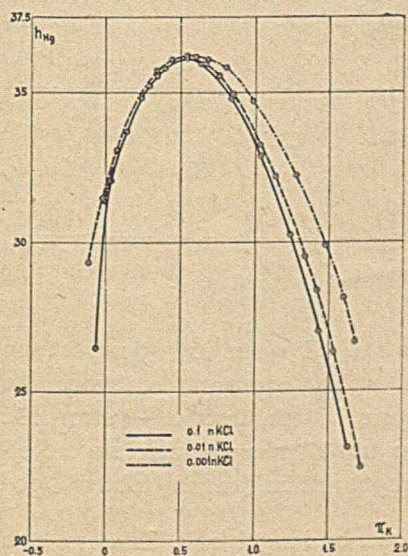
3. *Badania wstępne.* Celem zachowania odtwarzalności pomiarów wszystkie pomiary wykonano tą samą, wyżej opisaną kapilarą oraz w tej



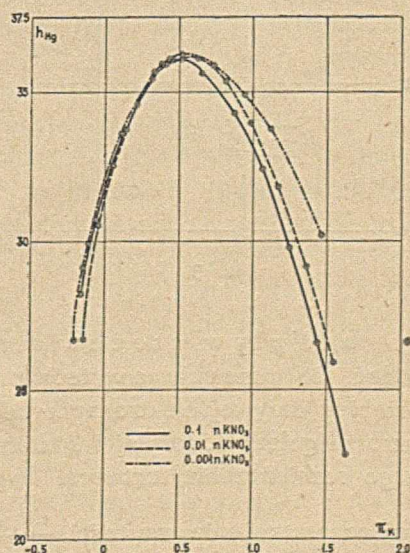
samej odległości od jej wylotu (0,12 mm). Kapilara ta posiadała tę cenna zaletę, że nie okazywała „usztynień“ w punkcie zerowym, ani też w punktach, odpowiadających małej wartości przyłożonej siły elektromotorycznej polaryzacji, — jeżeli menisk rtęci był bliski jej wylotu. Udało się przytem stwierdzić, że „usztynianie się“ menisku rtęci, o którym wspominają poprzedni badacze<sup>6)</sup> zależy prawdopodobnie nie jedynie od tworzenia się zasadowych soli na powierzchni rtęci, lecz często od głębszego wnikania cieczy do kapilary, co powoduje przerywanie się słupka rtęci w głębi kapilary.

Oprócz tego zbadano, czy postać krzywej elektrokapilarnej zależy od gęstości prądu, płynącego przez katodę, — a więc od dodatkowego oporu, włączonego w jej obwód. W metodzie statycznej wpływu tego nie stwierdzono. Natomiast w metodzie dynamicznej wpływ oporu istnieje, jak to już zbadał K u č e r a<sup>5)</sup>. Okazało się w ciągu tych badań, że przy oporze dodatkowym, wynoszącym 1000  $\Omega$ , krzywa elektrokapilarna posiada kształt stosunkowo najregularniejszy. Z tego względu wszystkie następne pomiary wykonano przy włączeniu oporu 1000  $\Omega$ .

Otrzymane temi metodami wyniki zostały ujęte w tablice; ze względu jednak na brak miejsca przedstawione są w niniejszej pracy w postaci wykresów.



Rys. 1.



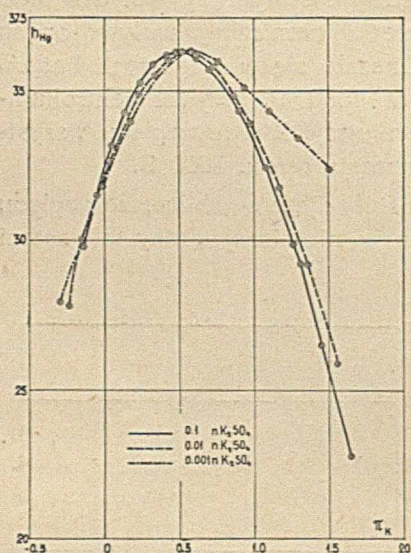
Rys. 2.

Na rysunkach podane są na osi odciętych wartości potencjału katodowego  $\pi_k$ . Krzywe, utworzone z połączenia kólek podwójnych, oznaczają pomiar metodą statyczną. Kółka pojedyncze i krzyżyki oddają pomiar metodą dynamiczną; kółka — zależność  $t = f_1(\varphi)$ , krzyżyki zaś zależność  $w = f(\varphi)$ . Znak  $h_{Hg}$  na wykresach oznacza wysokość

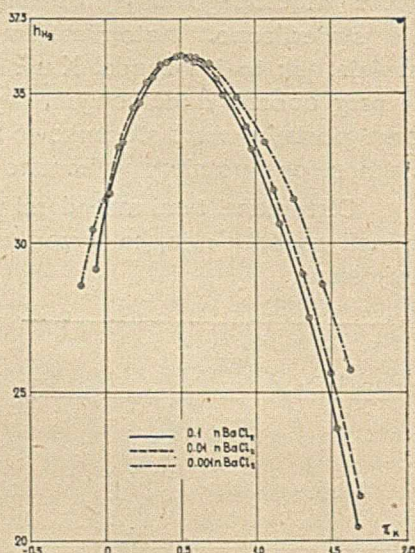


słupka rtęci w centymetrach,  $t$  — czas wypływu 20 kropeł rtęci w minutach,  $w$  — ciężar 20 kropeł rtęci w gramach,  $\varphi$  oznacza elektromotoryczną siłę polaryzującą w woltach,  $\pi_k$  — potencjał katodowy w woltach, obliczony ze wzoru  $\pi_k = \varphi - \pi_a$ , gdzie  $\pi_a$  jest wartością potencjału anody.

4. *Doświadczalne sprawdzanie teorii Sterna.* A) *Metoda statyczna.* Celem doświadczalnego sprawdzenia niektórych wyników teorii Sterna zostały przez nas wyznaczone krzywe elektrokapilarne wodnych roztworów KCl, KNO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, BaCl<sub>2</sub> i LaCl<sub>3</sub>, w stężeniach 0,1, 0,01 i 0,001 n. Otrzymane wyniki przedstawione są na rys. 1—5. Pomiar te odtwarzają wpły: a) stężenia roztworu, b) rodzaju jonów wchodzących w skład soli i c) ich wartościowości.



Rys. 3.



Rys. 4.

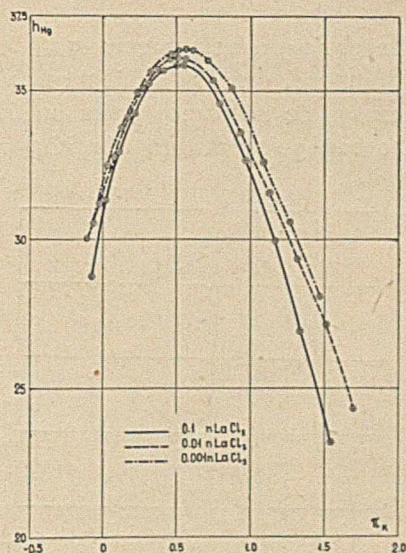
• a) Wpływ stężenia roztworu. Z rysunków powyższych widać, że przewidywany teorią Sterna wpływ stężenia roztworu na przebieg krzywej elektrokapilarnej spełnia się, a mianowicie — stromość wzrostu gałęzi dodatniej i spadku gałęzi ujemnej maleją w miarę kolejnego rozcieńczenia roztworu. Wyrazem tego jest załączona tablica, podająca zestawienie wartości  $\frac{dh_{Hg}}{d\varphi}$  roztworów badanych soli. Zawiera ona

w kolumnie I wartości  $\frac{\Delta h_{Hg}}{\Delta \{(\varphi_{max} - 0,3 V) - (\varphi_{max} - 0,4 V)\}}$ , zaś w kolumnie II wartości  $\frac{\Delta h_{Hg}}{\Delta \{(\varphi_{max} + 0,3 V) - (\varphi_{max} + 0,4 V)\}}$ .



T a b l i c a

Skład roztworu	I	II
0,1 n KCl	12	8,5
0,01 " "	10	8
0,001 " "	6	6
0,1 " KNO <sub>3</sub>	11	8
0,01 " "	11	8
0,001 " "	10	5
0,1 " K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10	8
0,01 " "	10	7,5
0,001 " "	8,5	7,5
0,1 " BaCl <sub>2</sub>	14	9
0,01 " "	11	8
0,001 " "	11	7,5
0,1 " LaCl <sub>3</sub>	14	11
0,01 " "	12	9
0,001 " "	9	9



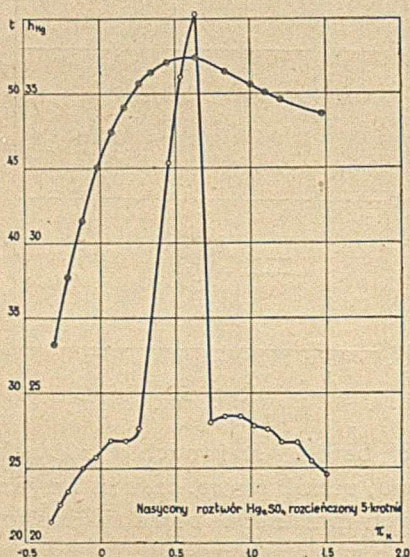
Rys. 5.

Z tablicy tej widzimy, że w roztworach bardziej stężonych w różnych elektrolitach gałąź lewa jest bardziej stroma, aniżeli prawa, oraz że krzywa elektrokapilarna roztworów rozcieńczonych przebiega bardziej płasko. Jednocześnie można obserwować na analogicznych wykresach, że krzywe te przebiegają powyżej krzywej, otrzymanej w roztworze o stężeniu większym. Stąd wynika, że absolutna wartość maksymalnego napięcia powierzchniowego  $\gamma_{max}$  wzrasta wraz z rozcieńczeniem roztworu, co należy tłumaczyć w myśl wzoru Gibbsa-Thomsona<sup>7)</sup> zmniejszaniem się koncentracji soli adsorbowanej na powierzchni katody<sup>3)</sup>. Stwierdzamy też pewną, nieznaczną wprawdzie, tendencję przesuwania się w roztworach rozcieńczonych wartości  $\varphi_{max}$  w kierunku wzrastających wartości elektromotorycznej siły polaryzacji. Wpływu tego z teorii Sterna oczekiwać nie należy i możliwe jest, że to przesuwanie się  $\varphi_{max}$  jest wynikiem wyjątkowo trudnego ustalania się i zmienności wartości potencjału anodowego w roztworach rozcieńczonych.

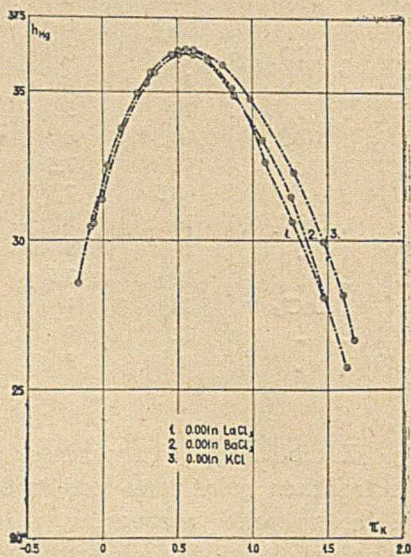
b) Wpływ rodzaju anjonu. Porównując krzywe elektrokapilarne roztworów KCl, KNO<sub>3</sub> i K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, a więc soli o wspólnym katjonie i różnych anjonach, stwierdzamy wyraźną różnicę — zwłaszcza w ich 0,001 n roztworach. Dobłą stosunkowo symetrię krzywych elektrokapilarnych roztworów KCl i KNO<sub>3</sub> w ich trzech stężeniach, oraz K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> w stężeniu 0,1 i 0,01 n. należy tłumaczyć praktyczną równością potencjałów adsorbcyjnych obu rodzajów jonów. Anormalny natomiast przebieg ujemnej gałęzi krzywej w 0,001 n roztworze K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> można wytłumaczyć powstawaniem kompleksowych anjonów soli rtęciowych, które się



desorbują po osiągnięciu  $\varphi_{\max}$  i dzięki temu, w myśl wzoru Gibbsa — Thomsona, wartość napięcia powierzchniowego rośnie. Tłumaczenie takie nasuwa się zwłaszcza przez porównanie krzywej 0,001 n  $K_2SO_4$  — z krzywą nasyconego roztworu  $Hg_2SO_4$ , rozcieńczonego pięciokrotnie (p. rys. 6).



Rys. 6.



Rys. 7.

c) Wpływ wartościowości kationów. Wkońcu porównanie krzywych elektrokapilarnych dla roztworów KCl,  $BaCl_2$  i  $LaCl_3$ , t. j. soli o wspólnym anionie, umożliwia nam wyciągnięcie pewnych wniosków o wpływie wartościowości kationów.

W literaturze nie spotykamy dotąd wzmianki o badaniach wpływu wartościowości kationów na przebieg krzywej elektrokapilarnej prawdopodobnie dlatego, że badanie roztworów soli kationów o wyższych ładunkach jest stosunkowo trudne. Konieczność zbadania przebiegu krzywej elektrokapilarnej dla podobnych roztworów wyrażona jest w monografii A. Frumkina<sup>3)</sup>

Opierając się na teorii Sterna, oczekiwać należy wpływu ładunku jonu na przebieg krzywej elektrokapilarnej, zwłaszcza zaś w roztworach rozcieńczonych. Z tabeli wynika, że wartości  $\frac{dh_{Hg}}{d\varphi}$  dla tych samych potencjałów są większe dla soli, zawierających kationy o wyższej wartościowości, a więc odpowiednia parabola posiada większą wartość swego parametru. Bardziej płaski przebieg krzywej elektrokapilarnej w roztworach rozcieńczonych tłumaczy Stern<sup>1)</sup> tem, że znacznie większa część



ładunku ujemnego przypada na część dyfuzyjną  $\frac{q_1}{q_2} < 1$ . Dzięki natomiast polaryzacji ujemnej wzrasta adsorbcja jonów dodatnich, zmniejszających ładunek ujemny w otoczeniu katody, liczba zaś tych katjonów zależy od ich wartościowości. Z prawa Hardy-Schultzego stosunki te wypadają następująco:

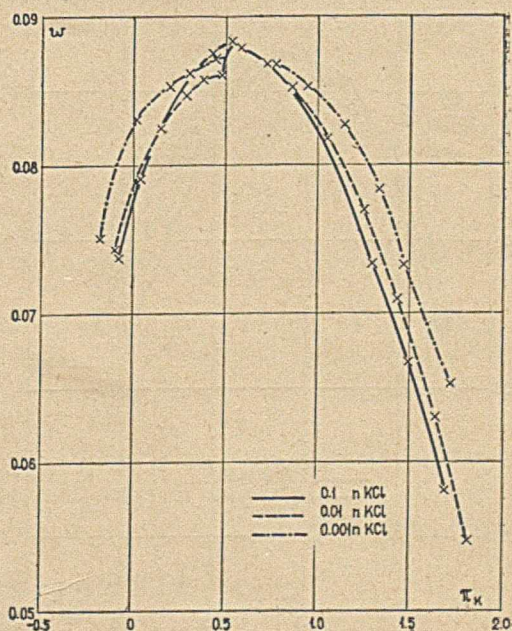
$$\Phi_{K^+} : \Phi_{Ca^{++}} : \Phi_{La^{+++}} = 1 : 160 : 10,000;$$

wskutek tego wraz z ujemną polaryzacją wzrasta wartość stosunku  $\frac{q_1}{q_2}$  w otoczeniu katody i stromość spadku gałęzi ujemnej winna wzrósć.

Na rys. 7 zebrane są razem krzywe elektrokapilarne roztworów 0,001 n KCl, 0,001 n BaCl<sub>2</sub> i 0,001 n LaCl<sub>3</sub>, a więc elektrolitów o wspólnym anjonie i różniących się wartościowością swych katjonów. Bardziej stromy spadek gałęzi ujemnej krzywej elektrokapilarnej w roztworze LaCl<sub>3</sub>, aniżeli w roztworze BaCl<sub>2</sub> i KCl potwierdza powyższe wywody i uważać go należy za sprawdzian teorii Sterna. Zgodnie z temi rozważaniami przebieg gałęzi dodatniej jest prawie jednakowy, ponieważ anjony tych soli były jednakowe.

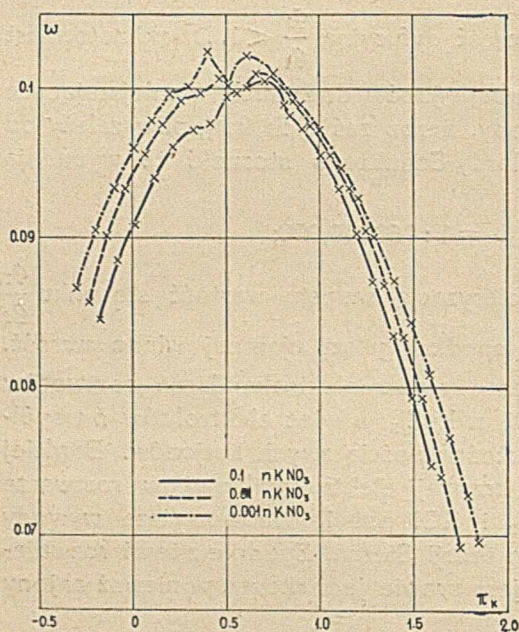
B. *Metoda dynamiczna.* Teoria Sterna odnosi się w zasadzie do metody statycznej i nie sugeruje żadnych wniosków o przebiegu krzywej elektrokapilarnej, wyznaczonej metodą dynamiczną. Istnienie skomplikowanych zjawisk ruchowych, towarzyszących wypływowi rtęci z kapilary nakazywało spodziewać się pewnej różnicy w przebiegu krzywej elektrokapilarnej dzięki możliwemu tworzeniu się dodatkowego potencjału, zwanego pot. elektrokinetycznym. Doświadczenie potwierdza w zupełności to przypuszczenie (p. rys. 6).

W uwzględnieniu tych faktów wykonano pewną ilość pomiarów metodą dynamiczną, a to celem porównania postaci krzywych elektrokapilarnych, otrzymanych obema metodami. Na rys. 8—10

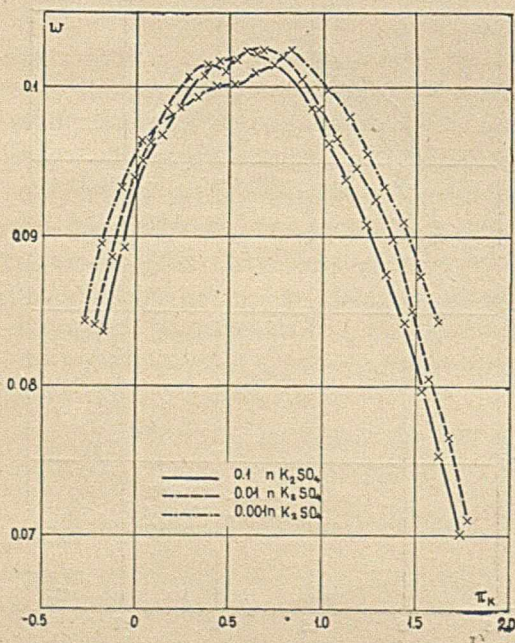


Rys. 8.





Rys. 9.



Rys. 10.

przedstawione są krzywe elektrokapilarne 0,1, 0,01 i 0,001 n, wodnych roztworów KCl,  $\text{KNO}_3$  i  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , otrzymane metodą Kučery. Obserwujemy na nich w zasadzie te wszystkie prawidłowości, które są przewidziane teorią Sterna, a więc zanik symetrii krzywej elektrokapilarnej, wywołany rozcieńczaniem roztworu, nierównością potencjałów adsorbcyjnych i t. p. Również i tutaj krzywe elektrokapilarne roztworów rozcieńczonych przebiegają bardziej płasko, aniżeli roztworów stężonych, lecz  $\gamma_{\text{max}}$  jest praktycznie stałe.

Porównanie krzywych zależności  $h_{\text{Hg}} = f_1(\varphi)$  z krzywymi zależności  $\omega = f_2(\varphi)$  przekonywa nas, że postać krzywej elektrokapilarnej zależy jednakże od sposobu jej wyznaczania. Stwierdzamy, że naogół postać krzywych zależności  $\gamma/\varphi$ , wyznaczanych metodą Lippmanna - Gouy'a, zbliżona jest bardziej do paraboli, aniżeli krzywych, otrzymanych metodą Kučery. Wiąże się to w sposób istotny z rodzajem równowagi, jaka się ustala podczas tych dwupomiarów. W metodzie Gouy'a mamy stan mniej lub więcej stacjonarnej równowagi, do której można przynajmniej w pierwszym przybliżeniu stosować kryterja klasycznej termodynamiki Gibbsa. Nato-



miast między wypływającą kroplami rtęcią i otaczającym roztworem najprawdopodobniej niema wogóle równowagi elektrochemicznej, a jeżeli jest, to w każdym razie inna, aniżeli między rtęcią nieruchomą a tym roztworem.

Elektrokapilarne krzywe, otrzymane metodą Kučery, mają tylko w roztworach stężonych przebieg podobny do krzywych, otrzymanych metodą statyczną; również i wartości  $\gamma_{\max}$  pokrywają się w tych roztworach ze sobą. Natomiast w roztworach rozcieńczonych występują już znaczne odstępstwa w postaci załamów, podwójnych maximów i t.p. (p. rys. 8 — 10).

Podobne nieciągłości obserwujemy jednocześnie też na polarogramach, t. j. krzywych zależności natężenia prądu od elektromotorycznej siły polaryzacji. Istnienie ich tłumaczą I. H e y r o v s k ý i R. Š i m o u n e k<sup>8)</sup> adsorbcją tlenu atmosferycznego na stale odnawiającej się powierzchni rtęci, wypływającej z kapilary. Potwierdzeniem poglądu tych autorów jest fakt, że załomy te znikają w roztworach pozbawionych tlenu powietrza. Kierując się tem, wyznaczyliśmy kilka krzywych elektrokapilarnych w roztworach, pozbawionych tlenu atmosferycznego przez przepuszczanie wodoru. Badania te potwierdziły tłumaczenie Heyrovskiego i Šimounka.

Dla wyjaśnienia tych anomalij wydaje się przeto najstosowniejszem przyjąć wpływ potencjału elektrokinetycznego  $\zeta$ . Potencjał ten, będący sam tylko pewną resztą lub konsekwencją zasadniczej różnicy potencjału na granicy faz, może w pewnych warunkach zmieniać swój znak, zmieniając przez to znacznie działanie przyłożonej elektromotorycznej siły polaryzacji. Zmiany wartości potencjału elektrokinetycznego wywołane są zaburzeniami w dyfuzyjnej części ładunku, powstającymi wskutek wpływu rtęci z kapilary. Zależnie od grubości warstwy, przylegającej do elektrody, zmienia się ładunek  $q_1$  i związany z nim potencjał  $\zeta$ ,—co z kolei wywołuje zmianę napięcia powierzchniowego, zgodnie z równaniem krzywej elektrokapilarnej.

Również dający się wykrywać doświadczalnie wpływ oporu na przebieg krzywej elektrokapilarnej, wyznaczanej metodą Kučery, jest dowodem, że potencjał elektrokinetyczny  $\zeta$  wpływa na kształt krzywej elektrokapilarnej.

Należy wkońcu wyrazić przypuszczenie, że odpowiednio zmodyfikowana interpretacja zjawisk elektrokapilarnych umożliwi ilościowe oznaczenie przebiegu wartości potencjału z formy krzywej elektrokapilarnej.

### Streszczenie.

W pracy niniejszej zbadano wpływ składu roztworu na przebieg krzywej elektrokapilarnej. Zastosowane zostały do tego celu dwie metody:



statyczna Gouy'a-Lipmanna i dynamiczna Kučery. Uzyskane przytem rezultaty streścić się dadzą następująco:

1) Krzywe elektrokapilarne, otrzymane obydwoma metodami, wykazują przebieg zgodny jedynie w roztworach stężonych. Załomy i podwójne maxima, występujące na krzywych elektrokapilarnych, wyznaczonych metodą „dynamiczną“, należy tłumaczyć wpływem potencjału elektrokinetycznego  $\zeta$ , tworzącego się podczas wypływu rtęci z kapilary, z którym prawdopodobnie pozostają w związku własności adsorbcyjne elektrody kropłowej.

2) Stwierdzono eksperymentalnie wpływ wartościowości kationów na przebieg krzywej elektrokapilarnej, zgodny z przewidywaniami teoretycznymi Sterna.

3) Wykryto prawdopodobną przyczynę „usztynienia“ się menisku rtęci przy przykładaniu małych wartości elektromotorycznej siły polaryzacji, — polegającą na wnikaniu cieczy w głąb kapilary, wraz z towarzyszącym temu przerywaniem się słupka rtęci w głębszych częściach kapilary.

I. Instytut Chemiczny  
Uniwersytetu Jana Kazimierza  
we Lwowie.

### Zusammenfassung.

Zweck der vorliegenden Untersuchungen war die Bestätigung der Stern'schen Theorie der elektrischen Doppelschicht. Nach dieser Theorie hängt der Verlauf der Quecksilberkapillarkurven in entsprechender Weise von der Zusammensetzung und Konzentration der wässrigen Lösung des Elektolyten ab. Die Messungen, welche hier mittels zweier verschiedenen Methoden, der statischen nach Gouy-Lippmann und der dynamischen nach Kučera, in 0,1, 0,01, 0,001 n Lösungen von KCl, KNO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, BaCl<sub>2</sub> und LaCl<sub>3</sub> ausgeführt wurden (s. Fig. 1 — 10 im Text) ergaben Werte, welche den erwarteten Regelmässigkeiten entsprechen. Nur die nach der „dynamischen“ Methode in verdünnten Lösungen erhaltenen Kurven zeigen ziemlich verwickelten Verlauf, was durch den Einfluss des elektrokinetischen  $\zeta$  Potentials erklärt werden kann.

Im Laufe der Versuche haben wir bewiesen, dass die von verschiedenen Forschern (besonders bei kleinen Werten der Potentialdifferenz) oft bemerkte „Versteifung“ des Quecksilbermeniskus, wahrscheinlich nicht nur durch die Bildung von basischen Quecksilbersalzen, sondern auch durch ein weitgehendes Eindringen der Lösung in die Kapillare unter Abreissen des Quecksilberfadens verursacht ist.

I. Chemisches Institut der Universität  
in Lwów (Lemberg).



P R Z Y P I S Y.

- 1) O. Stern. Z. Elektrochem. 30, 508 (1924); 2) B. Kučera, Drud. Ann. 11, 529 (1903); 3) Por. np. A. Frumkin, Ergebn. exact. Naturwiss. t. 7, 235; 4) G. Gouy, Ann. phys. [9] 6, 5 (1916); 5) B. Kučera, Drud. Ann. 11, 698 (1903); 6) Por. np. E. Liebreich, Z. Elektrochem. 32, 162 (1926); 7) W. Gibbs, Thermodynamische Studien, str. 393; 8) I. Heyrovský i R. Šimounek. Phil. Mag. 7, 951, (1929).
-



## Skręcalność optyczna alkalicznych roztworów sacharozy.

Le pouvoir rotatoire des solutions alcalines de saccharose.

(Otrzymano 25.V.36).

Oddawna już był znany i przez wielu autorów notowany fakt, że dodanie alkaliów do wodnych roztworów sacharozy wyraźnie obniża jej skręcalność właściwą<sup>1)</sup>. Brakowało jednak systematycznych pomiarów obniżenia skręcalności w zależności od stężeń sacharozy i alkaliów oraz nie było dotąd dostatecznie uzasadnionego wytłumaczenia zjawiska. Zajmując się od pewnego czasu badaniem alkalicznych roztworów sacharozy z punktu widzenia powstawania t. zw. *cukrzanów*, t. j. soli sacharozy, np. z NaOH, udowodniliśmy w jednej z poprzednich prac<sup>2)</sup>, na zasadzie pomiarów  $p_H$  alkalicznych roztworów *sacharozy*, że sacharozę można uważać za niezmiernie słaby *wielozasadowy kwas*, który w pierwszym przybliżeniu wolno traktować jako *kwas dwuzasadowy*, dla którego  $K_1 = 3-4 \cdot 10^{-13}$ , a  $K_2 = 3 \cdot 10^{-14}$ . Obniżenie skręcalności sacharozy pod wpływem dodatku NaOH skłoniliśmy byli tłumaczyć powstawaniem cukrzanów, przypisując jonom sacharozy niższą skręcalność, aniżeli jej cząsteczkom.

### WYKONANIE POMIARÓW.

Do pomiarów stosowaliśmy b. czystą sacharozę i b. czysty ług sodowy, oczyszczony metodą Soerensena. Skręcalność oznaczaliśmy precyzyjnym polarymetrem kołowym Lippicha, ściśle w temp. 20°, stosując światło sodowe (lampa sodowa elektryczna Zeissa).

Oznaczenia wykonano dla stężeń sacharozy: 0,1, 0,2, 0,5, 1,0 i 2,0 n oraz dla stężeń NaOH: 0,02, 0,05, 0,1, 0,25, 0,5 i 1,0 n. Oznaczono też dokładnie *skręcalność czysto wodnych roztworów sacharozy* o tych samych stężeniach. Dla tych ostatnich roztworów otrzymaliśmy następujące skręcalności właściwe  $[\alpha]_D^{20^\circ}$ :

Roztwory sacharozy w wodzie:	0,1 n;	0,2 n;	0,5 n;	1,0 n;	2,0 n;
$[\alpha]_D^{20^\circ}$	65 <sup>0</sup> ,89;	66 <sup>0</sup> ,04;	66 <sup>0</sup> ,39;	66 <sup>0</sup> ,37;	65 <sup>0</sup> ,83;

Wyniki te różnią się nieco dla słabszych roztworów od obliczonych ze wzoru Landolta<sup>3)</sup>.

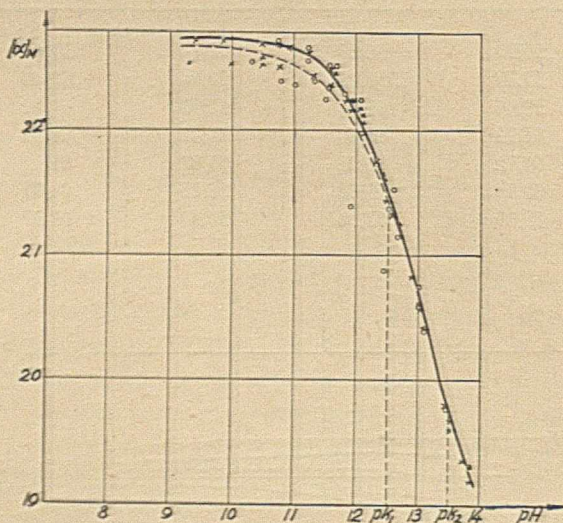
Wyniki pomiarów *alkalicznych roztworów* podane są w tabl. 1 i na rys. 1.







(soli tego kwasu) o jednakowym  $p_H$  sacharoza posiada ten sam stopień dysocjacji  $\gamma$ , niezależnie od stężenia, zrobiliśmy wykres rys. 2, który na osi odciętych podaje  $p_H$  roztworów, a na osi rzędnych skręcalności, wyrażone, jak i wszędzie w dalszym ciągu pracy, jako  $[\alpha]_M$  — skręcalności molowe. Dane o  $p_H$  roztworów sacharozy + NaOH zapożyczony są ze wspomnianej już naszej poprzedniej pracy.



Rys. 2.

Zależność skręcalności molowej  $[\alpha]_M$  sacharozy od  $p_H$  (o—skręcalności oznaczone, x—obliczone).

Pouvoir rotatoire moléculaire  $[\alpha]_M$  du saccharose en fonction du  $p_H$  (o—pouvoirs rotatoires déterminés, x—pouvoirs rotatoires calculés).

Jak widzimy z rysunku, wszystkie znalezione przez nas dane ułożyły się dość dobrze na jednej wspólnej krzywej, co pozwala na stwierdzenie, iż skręcalność alkalicznych roztworów sacharozy zależy tylko od  $p_H$  roztworu.

Zakładając, jak wyżej, że jony sacharozy ( $S'$ ), mają inną skręcalność  $[\alpha_1]$ , aniżeli cząsteczki niezdysojowane ( $S$ ) —  $[\alpha]$  i oznaczając stopień dysocjacji sacharozy przez  $\gamma$ , znajdujemy:

$$[\alpha]_M = [\alpha]\rho + [\alpha_1]\gamma \quad (1)$$

gdzie:  $\rho = 1 - \gamma$  oznacza niezdysojowaną część sacharozy.

Spółczynniki dysocjacji sacharozy  $\gamma$  obliczyliśmy, korzystając z danych naszej poprzedniej pracy, według  $p_H$  czysto wodnych roztworów NaOH i roztworów, zawierających sacharozę, przyjmując narazie sacharozę za kwas jednozasadowy. Nie przytaczając tu względnie łatwych do wykonania obliczeń stopnia dysocjacji  $\gamma$ , podajemy w tabl. 2 skręcalności molowe  $[\alpha_1]$  jonów sacharozy, obliczone ze wzoru (1).



T a b l i c a 2.

Skrećalność molowa  $[\alpha]$  jonów sacharozy, uważanej za kwas jednozasadowy.

Stężenie NaOH	$[\alpha]$ przy stężeniu sacharozy			
	0,2 n	0,5 n	1,0 n	2,0 n
1,0 n	17,23	16,94	16,92	15,51
0,5 "	16,86	17,93	17,65	16,25
0,25 "	18,23	18,23	18,25	17,16
0,1 "	19,00	19,09	18,28	17,81
0,05 "	20,40	20,08	18,84	16,35
0,02 "	21,50	21,05	22,72	23,70

Skrećalności  $[\alpha]$ , znalezione w ten sposób dla różnych stężeń sacharozy i NaOH, różnią się znacznie między sobą, wahając się od 15,51 do 23,70. Można tu zresztą wykryć pewną prawidłowość, np.  $[\alpha]$  roztworów z tem samym stężeniem sacharozy wzrasta ze spadkiem stężenia NaOH.

W tym stanie rzeczy wykonaliśmy dalsze obliczenia, przyjmując, zgodnie z rozumowaniami, przytoczonymi w poprzedniej naszej pracy, że sacharoza jest kwasem dwuzasadowym, dla którego stała pierwszego stopnia dysocjacji  $K_1 = 3 \cdot 10^{-13}$ , a drugiego stopnia  $K_2 = 3 \cdot 10^{-14}$ . Jeżeli oznaczymy skrećalność jonów pierwszego stopnia ( $S'$ ) przez  $[\alpha_1]$ , drugiego stopnia ( $S''$ ) przez  $[\alpha_2]$  oraz stopień dysocjacji pierwszego stopnia przez  $\gamma_1$ , drugiego stopnia przez  $\gamma_2$  i przez  $\rho = 1 - (\gamma_1 + \gamma_2)$ , — niezdisocjowaną część sacharozy, to zamiast wzoru (1) będziemy mieli:

$$[\alpha]_M = [\alpha] \rho + [\alpha_1] \gamma_1 + [\alpha_2] \gamma_2 \quad (2)$$

Wartości  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$  i  $\rho$  obliczone zostały według następujących wzorów, wyprowadzonych przez Michaelisa<sup>4)</sup> dla dwuzasadowych kwasów:

$$\gamma_1 = \frac{1}{1 + \frac{H}{K_1} + \frac{K_2}{H}} \quad (3)$$

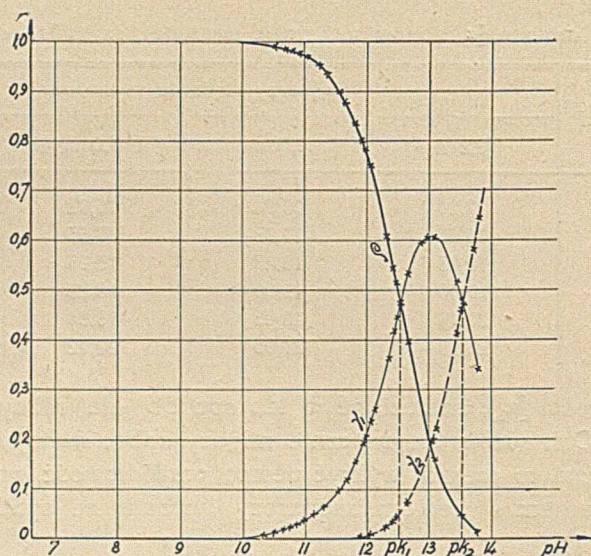
$$\gamma_2 = \frac{1}{1 + \frac{H}{K_2} + \frac{H^2}{K_1 \cdot K_2}} \quad (4)$$

$$\rho = \frac{1}{1 + \frac{K_1}{H} + \frac{K_1 \cdot K_2}{H^2}} \quad (5)$$

w których  $H = [H^+]$  oznacza stężenie jonów wodorowych;  $K_1$  — stałą dysocjacji pierwszego stopnia — przyjętą dla sacharozy (jak już wspomniano)  $\approx 3 \cdot 10^{-13}$ , i  $K_2 \approx 3 \cdot 10^{-14}$ .



Rys. 3 ilustruje zależność obliczonych teoretycznie  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$  i  $\rho$  od  $p_H$ .



Rys. 3.

Stopnie dysocjacji sacharozy w zależności od  $p_H$  ( $\gamma_1$  — pierwszy stopień dysocjacji,  $\gamma_2$  — drugi stopień,  $\rho$  — niezdysocyjowana część).

Coefficients de dissociation du saccharose en fonction du  $p_H$  ( $\gamma_1$  — coefficients de première dissociation,  $\gamma_2$  — coefficients de deuxième dissociation,  $\rho$  — partie non-dissociée).

Na krzywych zaznaczono punkty, odpowiadające znalezionym (w poprzedniej pracy)  $p_H$  dla roztworów o różnym stężeniu sacharozy i NaOH.

Krzywe wykresu mają ogólny bieg, właściwy krzywom tego rodzaju dla dwuzasadowych kwasów, jeżeli stosunek  $\frac{K_1}{K_2}$  nie jest zbyt wysoki;

w naszym przypadku  $\frac{K_1}{K_2} = 10$  (por. np. rys. 7, str. 50 dzieła L. M i c h a e l i s a „Die Wasserstoffionenkonzentration, t. I, 1922 r.). Zgodnie z ogólnymi zasadami możemy z krzywych tych odczytać:

1) że niezdysocyjowana część sacharozy  $\rho$  spada stopniowo w miarę wzrostu  $p_H$ , początkowo powoli, później coraz szybciej, wkońcu znów wolniej; przy  $p_H$  około 13,0 —  $\rho$  wynosi już tylko 0,18;

2) że stopień dysocjacji pierwszego stopnia  $\gamma_1$  staje się wyraźniejszy dopiero powyżej  $p_H = 10$  i stopniowo wzrasta, dochodząc przy  $p_H \approx 13,0$  do maksimum  $\approx 0,61$ , potem gdy  $p_H$  wzrasta dalej — stopniowo spada;

3) że stopień dysocjacji drugiego, stopnia  $\gamma_2$  uwyraźnia się dopiero powyżej  $p_H = 12,0$  i szybko wzrasta tak, iż przy  $p_H$  powyżej 13,5  $\gamma_2$  przewyższa coraz bardziej  $\gamma_1$ .



W biegu krzywych godne są specjalnego odnotowania trzy *charakterystyczne punkty*:

1) zaznaczone już wyżej maksimum wartości  $\gamma_1$ ; ze wzoru (3) można zwykłym, matematycznym sposobem znaleźć, iż  $\gamma_1$  dochodzi do maksimum przy pewnym  $p_H$ , kiedy

$$H = \sqrt{K_1 \cdot K_2},$$

t. j. przy

$$p_H = \frac{pK_1 + pK_2}{2},$$

$pK_1$  i  $pK_2$  oznaczają wzięte z odwrotnym znakiem logarytmu stałych dysocjacji  $K_1$  i  $K_2$ , w naszym przypadku  $3.10^{-13}$  i  $3.10^{-14}$ , skąd:  $pK_1=12,53$  i  $pK_2=13,53$ , zaś  $p_H$ , któremu odpowiada maksimum stopnia dysocjacji pierwszego stopnia, równa się 13,03.

Z wykresu widzimy, że dwa z badanych przez nas roztworów mają  $p_H$ , mało różniące się od 13,03: są to roztwory 0,5 n NaOH w 0,5 n sacharozie i 1,0 n NaOH w 1,0 n sacharozie, a więc roztwory, zawierające 1 równoważnik NaOH na 1 mol sacharozy, czyli roztwory cukrzanu jednosodowego. W takich więc roztworach mamy najwyższy stopień dysocjacji pierwszego stopnia (ok. 0,60); dysocjacja drugiego stopnia stanowi w tych roztworach ok. 0,19.

2) Dwa punkty, odpowiadające  $p_H$  równym  $pK_1$  i  $pK_2$ , a więc 12,53 i 13,53. Z wykresu widzimy, że pierwszemu z tych  $p_H$  odpowiada punkt przecięcia się krzywej wartości  $\rho$  i  $\gamma_1$ , t. j. punkt, w którym  $\rho = \gamma_1$ ; drugiemu z tych  $p_H$  (13,53) odpowiada punkt, w którym następuje przecięcie się krzywych wartości  $\gamma_1$  i  $\gamma_2$ , t. j. punkt, w którym  $\gamma_1 = \gamma_2$ .

Nietrudno jest udowodnić, że tak właśnie zawsze być musi, a prócz tego, że wartości  $\gamma_1$  w obydwóch wskazanych punktach winny być równe sobie, co też widać z wykresu.

Jeżeli  $p_H = pK_1$ , czyli  $H = K_1$ , to (wzór 3 i 5):

$$\left. \begin{aligned} \gamma_1 &= \frac{1}{1 + 1 + \frac{K_2}{K_1}} = \frac{1}{2 + \frac{K_2}{K_1}} \\ \rho &= \frac{1}{1 + 1 + \frac{K_1 K_2}{K_1^2}} = \frac{1}{2 + \frac{K_2}{K_1}} \end{aligned} \right\} \gamma_1 = \rho$$

Jeżeli zaś  $p_H = pK_2$ , czyli  $H = K_2$ , to (wzór 3 i 4):

$$\left. \begin{aligned} \gamma_1 &= \frac{1}{1 + \frac{K_2}{K_1} + 1} = \frac{1}{2 + \frac{K_2}{K_1}} \\ \gamma_2 &= \frac{1}{1 + 1 + \frac{K_2^2}{K_1 K_2}} = \frac{1}{2 + \frac{K_2}{K_1}} \end{aligned} \right\} \gamma_1 = \gamma_2$$



Prócz tego mamy, że  $\gamma_1$  przy  $p_H = pK_1$  ma tę samą wartość co  $\gamma_1$  przy  $p_H = pK_2$ .

W naszym przypadku wartość ta wynosi:

$$\gamma_1 = \frac{1}{2 + 0,1} = 0,475,$$

co można też odczytać z wykresu.

Te specjalne właściwości punktów, odpowiadających  $pK_1$  i  $pK_2$ , pozwolą nam wyrazić skręcalności:  $[\alpha_1]$  jonów jednowartościowych ( $S'$ ) i  $[\alpha_2]$  jonów dwuwartościowych ( $S''$ ), jako funkcje skręcalności  $[\alpha]$  cząsteczek sacharozy ( $S$ ).

W tym celu z wyk. rys. 2 odczytujemy skręcalności molowe  $[\alpha]_M$  odpowiadające  $pK_1$  i  $pK_2$ ; znajdujemy  $[\alpha]'_M = 21,44$  i  $[\alpha]''_M = 19,68$ .

Układamy teraz w myśl wzoru (2) równania dla  $pK_1$  i  $pK_2$ :

$$[\alpha]'_M = 0,475 [\alpha] + 0,475 [\alpha_1] + 0,050 [\alpha_2] = 21,44$$

$$[\alpha]''_M = 0,050 [\alpha] + 0,475 [\alpha_1] + 0,475 [\alpha_2] = 19,68$$

Przez zwykłe algebraiczne działania znajdujemy teraz

$$[\alpha_1] = \frac{21,66 - 0,525 [\alpha]}{0,475} \quad (6)$$

$$[\alpha_2] = [\alpha] - 4,24 \quad (7)$$

Wzory te dają nam *teoretycznie* obliczone wartości dla skręcalności  $[\alpha_1]$  i  $[\alpha_2]$  jedno- i dwuwartościowych jonów sacharozy, jako funkcje skręcalności  $[\alpha]$  niezdysonowanych cząsteczek. Gdyby skręcalność cząsteczek sacharozy w czysto wodnym roztworze była wielkością stałą, niezależną od stężenia, mielibyśmy również stałe wielkości  $[\alpha_1]$  i  $[\alpha_2]$ . Uwzględniając zaś rzeczywiste skręcalności sacharozy w zależności od stężenia, znajdujemy następujące skręcalności jonów  $[\alpha_1]$  i  $[\alpha_2]$  dla różnych stężeń sacharozy (tabl. 3).

T a b l i c a 3.

Skręcalność molowa  $[\alpha]$  cząsteczek sacharozy,  $[\alpha_1]$ -jonów jednowartościowych i  $[\alpha_2]$ -jonów dwuwartościowych.

Stężenie sacharozy	$[\alpha]$	$[\alpha_1]$	$[\alpha_2]$
0,1 n	22,55	20,67	18,31
0,2 „	22,60	20,62	18,36
0,5 „	22,72	20,49	18,48
1,0 „	22,72	20,49	18,48
2,0 „	22,54	20,69	18,30

Pozostaje nam teraz, według podstawowego wzoru (2), do którego wstawiamy odpowiednie wartości:  $[\alpha]$ ,  $[\alpha_1]$ ,  $[\alpha_2]$ ,  $\rho$ ,  $\gamma_1$  i  $\gamma_2$ , obliczyć *teore-*



tyczną skrećalność zbadanych roztworów i porównać ją z doświadczalnie znaną.

Dla przykładu podajemy w całości jedną z tablic, zawierającą wszystkie potrzebne do obliczeń dane, dla stężenia sacharozy 0,5 n (tablica 4), oraz skróconą tablicę ogólną 5, podającą obliczone i doświadczalnie znalezione wartości  $[\alpha]_M$  dla wszystkich zbadanych roztworów.

T a b l i c a 4.

0,5 n roztwór sacharozy,  $[\alpha] = 22,72$ .

$p_H$	Stężenie NaOH	$[H] \cdot 10^{14}$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$\rho$	$[\alpha]_M$		$\Delta[\alpha]_M$
						znal.	obl.	
13,50	1,0 n	3,16	0,487	0,463	0,050	19,76	19,68	+0,08
13,04	0,5 „	9,12	0,612	0,201	0,187	20,75	20,56	+0,19
12,60	0,25 „	25,12	0,525	0,067	0,408	21,53	21,33	+0,20
12,46	0,2 „	34,67	0,446	0,039	0,515	—	21,62	—
12,03	0,1 „	97,32	0,241	0,0078	0,7512	22,16	22,18	-0,02
11,65	0,05 „	223,9	0,118	0,0016	0,8804	22,52	22,46	+0,06
11,21	0,02 „	616,6	0,0464	0,00023	0,9533	22,67	22,62	+0,05
10,89	0,01 „	1288,0	0,0227	—	0,9773	—	22,67	—
9,82	0,001 „	15140,0	0,0020	—	0,998	—	22,72	—

Według danych tabl. 5 przyrysowana została na wykresie rys. 2 teoretyczna krzywa zależności skrećalności  $[\alpha]_M$  alkalicznych roztworów sacharozy od  $p_H$ , bieg jej niewiele się różni od krzywej, wypośredkowanej z danych eksperymentalnych.

W tabl. 5 możemy odczytać, że odchylenia  $\Delta[\alpha]_M$  doświadczalnie znalezionych  $[\alpha]_M$  od obliczonych nie przekraczają w większości przypadków 0,10 czyli  $\pm 0,5\%$ ; znacznie większe odchylenie, ok. 3,5%, mamy tylko w bardzo stężonych roztworach sacharozy (2,0 n) i NaOH (1,0 n i 0,5 n). Uwzględniając, że obliczenia nasze oparte są częściowo na pomiarach, niezależnych od pomiarów skrećalności, mianowicie na pomiarach  $p_H$  czysto wodnych roztworów NaOH i roztworów NaOH w roztworach sacharozy, że stałe dysocjacji sacharozy pierwszego i drugiego stopnia mogły być na zasadzie tych pomiarów wyznaczone tylko w przybliżeniu i z przyjęciem pewnych uproszczonych zasad (np. o całkowitej dysocjacji cukrzuanu sodowego na jony)—możemy uznać, że zgodność teoretycznych obliczeń z danymi doświadczeń jest zupełnie wystarczająca. Pozwala to nam na twierdzenie, że hipoteza, przyjęta przez nas dla wytłumaczenia obniżenia skrećalności sacharozy w alkalicznych roztworach, znajduje dostateczne poparcie doświadczalne. Powtarzamy, że według hipotezy naszej obniżenie skrećalności należy tłumaczyć częściową dysocjacją sacharozy w alkalicznych roztworach na jedno- i dwuwartościowe jony, posia-



T a b l i c a 5.

[ $\alpha$ ]<sub>M</sub> obliczone teoretycznie i znalezione eksperymentalnie.

Stę- żenie NaOH	$p_H$	[ $\alpha$ ] <sub>M</sub>		$\Delta[\alpha]_M$	Stę- żenie NaOH	$p_H$	[ $\alpha$ ] <sub>M</sub>		$\Delta[\alpha]_M$
		znal.	obl.				znal.	obl.	
0,1-n roztwór sacharozy					0,2 n roztwór sacharozy				
1,0 n	13,80	19,30	19,18	+0,12	1,0 n	13,70	19,38	19,35	+0,03
0,5 „	13,50	19,60	19,68	-0,08	0,5 „	13,42	19,93	19,80	+0,13
0,25 „	—	20,35	—	—	0,25 „	13,02	20,88	20,61	+0,27
0,2 „	—	—	—	—	0,2 „	12,88	—	20,83	—
0,1 „	12,65	21,15	21,25	-0,10	0,1 „	12,43	21,43	21,60	-0,17
0,05 „	12,30	22,15	21,77	+0,38	0,05 „	12,06	22,25	22,06	+0,19
0,02 „	11,80	22,30	22,24	+0,06	0,02 „	11,57	22,53	22,36	+0,17
					0,01 „	11,29	—	22,44	—
					0,001 „	10,44	—	22,58	—
0,5 n roztwór sacharozy					1,0 n roztwór sacharozy				
1,0 n	13,50	19,76	19,68	+0,08	1,0 n	13,09	20,40	20,41	-0,01
0,5 „	13,04	20,75	20,56	+0,19	0,5 „	12,53	21,38	21,44	-0,06
0,25 „	12,60	21,53	21,33	+0,20	0,25 „	12,08	21,98	22,13	-0,15
0,2 „	12,46	—	21,62	—	0,2 „	11,94	—	22,24	—
0,1 „	12,03	22,16	22,18	-0,02	0,1 „	11,56	22,35	22,50	-0,15
0,05 „	11,65	22,52	22,46	+0,06	0,05 „	11,21	22,56	22,61	-0,05
0,02 „	11,21	22,67	22,62	+0,05	0,02 „	10,74	22,72	22,68	+0,04
0,01 „	10,89	—	22,67	—	0,01 „	10,48	—	22,70	—
0,001 „	9,82	—	22,72	—	0,001 „	9,39	—	22,72	—

Stężenie NaOH	$p_H$	[ $\alpha$ ] <sub>M</sub>		$\Delta[\alpha]_M$
		znal.	obl.	

2,0 roztwór sacharozy

1,0 n	12,41	20,88	21,64	-0,74
0,5 „	11,90	21,40	22,16	-0,76
0,25 „	11,50	22,25	22,37	-0,12
0,2 „	11,36	—	22,42	—
0,1 „	11,01	22,37	22,49	-0,12
0,05 „	10,68	22,41	22,51	-0,10
0,02 „	10,30	22,55	22,53	+0,02
0,01 „	9,97	—	22,54	—
0,001 „	9,24	—	22,54	—



dające skrećalność niższą, niż niezdysojgowane cząsteczki. Doświadczalnie znajdujemy, iż skrećalność molowa jonów jednowartościowych  $[\alpha_1]$  wynosi przeciętnie ok.  $20^{\circ},6$ , jonów dwuwartościowych  $[\alpha_2]$  — ok.  $18^{\circ},4$ , podczas kiedy  $[\alpha]_M$  niezdysojgowanych cząsteczek = ok.  $22^{\circ},6$ .

We wskazanej dostatecznej zgodności teorii z doświadczeniem widzimy też argument, przemawiający za tem, iż wyznaczone przez nas stałe dysocjacji sacharozy pierwszego i drugiego stopnia:  $K_1 = 3,0 \cdot 10^{-13}$  i  $K_2 = 3 \cdot 10^{-14}$  są bliskie wartości realnych\*).

Na zakończenie należy wspomnieć, iż Liquier<sup>5)</sup> oraz Vellinger<sup>6)</sup> przyjęli (1925 — 1926 r.) analogiczną do naszej hipotezę dla wytłumaczenia zmiennej skrećalności pewnych związków organicznych (asparaginy, glukozaminy, kwasu asparaginowego i inn.) w zależności od  $p_H$ .

### Streszczenie.

Autorzy oznaczyli skrećalność optyczną sacharozy w czysto wodnych roztworach i roztworach NaOH, o różnych stężeniach jednej i drugiej substancji, i zauważyli, iż skrećalność alkalicznych roztworów, z zasady niższa, aniżeli roztworów czysto wodnych, zależy wyłącznie od  $p_H$  roztworu, niezależnie od stężenia sacharozy i NaOH. Doszedłszy do przypuszczenia, iż obniżenie skrećalności alkalicznych roztworów powodowane jest niższą skrećalnością jonów sacharozy w porównaniu ze skrećalnością cząsteczek, autorzy obliczyli stopień dysocjacji sacharozy pierwszego i drugiego stopnia w zależności od  $p_H$ , przyjmując stałą pierwszej dysocjacji  $K_1 = 3 \cdot 10^{-13}$  i drugiego stopnia  $K_2 = 3 \cdot 10^{-14}$ . Oznaczenie skrećalności dla  $p_H = p_{K_1}$  i  $p_{K_2}$  pozwoliło wyprowadzić wzory zależności skrećalności jonów pierwszego i drugiego stopnia od skrećalności cząsteczek i obliczyć same skrećalności jonów. Skrećalności roztworów sacharozy w roztworach NaOH, obliczone jako suma udziałów skrećalności niezdysojgowanych cząsteczek i jonów pierwszego i drugiego stopnia, dały wielkości identyczne, w granicach błędu doświadczalnego, ze znalezionemi eksperymentalnie. W tej zgodności obliczeń z doświadczeniem autorzy widzą potwierdzenie słuszności przypuszczenia, iż obniżenie skrećalności sacharozy w alkalicznych roztworach tłumaczyć należy niższą skrećalnością jonów sacharozy.

### R é s u m é.

Les auteurs ont déterminé le pouvoir rotatoire du saccharose dissout dans l'eau pure et dans des solutions de NaOH à différentes con-

\*) Z Innych rozważań i obliczeń wynika, że współczynniki  $K_1$  i  $K_2$  są prawdopodobnie niższe od przyjętych przez nas; do kwestji tej wrócimy w jednej z następnych prac. K. S.



centrations des deux substances. Ils ont constaté que le pouvoir rotatoire des solutions alcalines de saccharose qui est en principe inférieur à celui des solutions aqueuses pures dépend uniquement du  $p_H$  de la solution et ne dépend pas de la concentration en saccharose et en NaOH. En supposant que l'abaissement du pouvoir rotatoire des ions de saccharose est inférieur à celui de ses molécules et en acceptant les valeurs suivantes des constantes de dissociation du saccharose: première dissociation  $K_1=3.10^{-13}$  et deuxième dissociation  $K_2=3.10^{-14}$ , les auteurs ont calculé les coefficients de la première et de la deuxième dissociation du saccharose. La détermination du pouvoir rotatoire dans le cas de  $p_H = pK_1$  et  $pK_2$  permet d'établir des formules donnant le pouvoir rotatoire des ions de la première et de la deuxième dissociation du saccharose en fonction de celui de ses molécules et de calculer les pouvoirs rotatoires des ions. Le calcul de la somme des pouvoirs rotatoires des molécules non-dissociées de saccharose et de ses ions de première et de deuxième dissociations donne les pouvoirs rotatoires calculés des solutions de saccharose dans des solutions de NaOH. Dans les limites des erreurs expérimentales, les valeurs calculées sont égales aux valeurs trouvées par expérience. Dans cet accord les auteurs voient une confirmation de leur supposition que l'abaissement du pouvoir rotatoire du saccharose dans des solutions alcalines est dû au pouvoir rotatoire inférieur des ions de saccharose.

Zakład Technologji Węglowodanów  
Politechniki Warszawskiej.

---

#### P R Z Y P I S Y.

1) E. O. v. Lippmann, *Chemie der Zuckerarten*, 1904, str. 1182; Th. Thomsen, Ber. 1647, (1881). 2) K. Smoleński i W. Kozłowski. Obniżające działanie sacharozy na  $p_H$  alkalicznych roztworów. Komunikat przedstawiony na III Kongresie Międzynar. Technol. i Chemji przem. roln., Paryż, 1934, *Roczniki Chem.* 14, 1262 (1934); *Bull. Acad. Pol.* 1934. *Bull. Assoc. Chimistes de Sucrierie* 52, 505 (1935). *Gaz. Cukr.* 74 206, (1934). *Prace Centr. Labor. Cukr.* 1934, str. 133. 3) Landolt, *Das optische Drehungsvermögen*, 1898 r., str. 421. 4) L. Michaelis, *Wasserstoffionenkonzentration*, I, str. 48. 5) Liquier, *C. r. Acad. Sc.* 180, 1917 (1925). 6) Vellinger, *C. r. Acad. Sc.* 182, 1625 (1925); *Arch. Phys. Biol.* 5, 31, 37 (1926).

---



$p_H$  roztworów wapna w wodzie i roztworach sacharozy.

Le  $p_H$  des solutions de l'hydroxyde de calcium dans l'eau et des solutions de saccharose.

(Otrzymano 25.V.36 r.)

W pracy K. Smoleńskiego i Wł. Kozłowskiego<sup>1)</sup> przytoczone zostały wyniki pomiarów  $p_H$  roztworów NaOH w wodzie i w roztworach sacharozy dla różnych stężeń jednej i drugiej substancji oraz próba obliczenia na zasadzie tych pomiarów stałej dysocjacji sacharozy. Praca niniejsza stoi z poprzednią w bezpośrednim związku. Oprócz ogólnego celu, jakim jest opracowanie fizyko-chemicznych podstaw roztworów t. zw. cukrzanów, ma ona na celu zadośćuczynić potrzebom chemii przemysłu cukrowniczego, mającego stale do czynienia z układem: woda—wapno—sacharoza; w szczególności pomiary te były nam potrzebne do wyjaśnienia zjawiska rozpuszczania się wapna w wodzie i w roztworach sacharozy.

Jako sacharozy, używaliśmy wyborowego kryształu rafinowanego, przemytego ciepłym 75% alkoholem i wysuszonego w próżni w 30°. Wapno, z którym pracowaliśmy, wypalone było z marmuru kieleckiego. Z wapna tego przyrządzaliśmy mleko wapienne, w którym oznaczaliśmy zawartość  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  metodą fenolową. Podstawowe, stężone roztwory o potrzebnym stężeniu sacharozy i wapna przyrządzaliśmy w zwykły sposób; przez rozcieńczenie ich roztworem sacharozy o tym samym stężeniu otrzymywaliśmy roztwory o różnym stężeniu wapna. Przed wykonaniem pomiaru sprawdzano miano roztworu (zawartość wapna) i stężenie sacharozy (polaryzacją po zobojętnieniu).

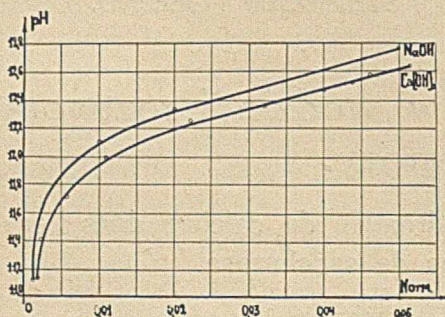
Przyrządy i metodyka wykonania pomiarów  $p_H$  były takie same, jak w cytowanej pracy K. Smoleńskiego i Wł. Kozłowskiego.

1.  $p_H$  roztworów wapna w wodzie.

Wyniki tych pomiarów, wykonanych częściowo przez p. inż. Wł. Żero, ogłoszone już były w jednej z prac K. Smoleńskiego i Wł. Żero<sup>2)</sup>. Wyniki są bliskie danych, znalezionych przez E. Saalmanna<sup>3)</sup>. Przytaczamy tu tylko pomiary tych stężeń, o których będzie mowa dalej (tabl. 1). Wykres (rys. 1) podaje zależność  $p_H$  od stężeń dla roztworów wodnych:  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  i NaOH.

W tabl. 2 mamy zestawione (według wyników naszych prac) stopnie dysocjacji (aktywności) roztworów wodnych  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  i NaOH, jako stosunki stężeń jonów wodorotlenowych do ogólnego stężenia zasady.





Rys. 1.

$p_H$  wodnych roztworów  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  i  $\text{NaOH}$ .

T a b l i c a 1.

$p_H$  roztworów  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  w wodzie

Stężenie	$p_H$
0,02 n	12,23
0,01 „	11,96
0,005 „	11,68

T a b l i c a 2.

Stopień dysocjacji wodnych roztworów  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  i  $\text{NaOH}$

Stężenie zasady	$p_H$	Stopień dysocjacji
W roztworach $\text{Ca}(\text{OH})_2$		
$\text{Ca}(\text{OH})_2$		
0,02 n	12,23	0,722
0,01 „	11,96	0,776
0,005 „	11,68	0,815
W roztworach $\text{NaOH}$		
$\text{NaOH}$		
0,02 „	12,34	0,810
0,01 „	12,09	0,912

Dane tej tablicy i wykres (rys. 1) ilustrują znany fakt, iż  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , nawet w rozcieńczonych roztworach, jest zasadą wyraźnie słabszą, aniżeli  $\text{Na}(\text{OH})$ .

## 2. $p_H$ roztworów wapna w roztworach sacharozy.

Zbadane zostały roztwory o stężeniach: sacharozy 0,1, 0,2, 0,5, 1,0 i 2,0 n i  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  — 1,0, 0,5, 0,2, 0,1, 0,05, 0,02, 0,01 i 0,005 n. Ze względu na ograniczoną rozpuszczalność wapna nie wszystkie kombinacje tych stężeń można było otrzymać; dotyczy to słabszych roztworów sacharozy.

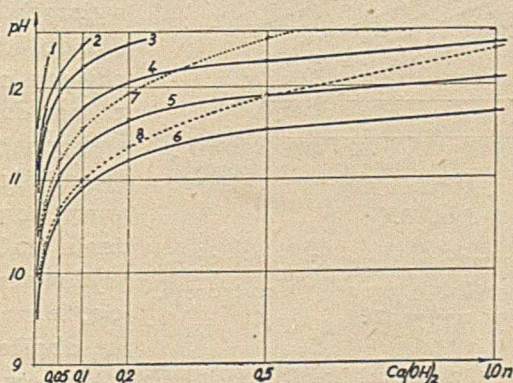


Tablica 3.

$p_H$  roztworów  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  w roztworach sacharozy.

Stężenie $\text{Ca}(\text{OH})_2$	Stężenie sacharozy					
	0,0	0,1 n	0,2 n	0,5 n	1,0 n	2,0 n
1,0 n	—	—	—	12,46	12,08	11,71
0,5 "	—	—	—	12,28	11,90	11,55
0,2 "	—	—	12,47	12,06	11,65	11,21
0,1 "	—	12,46	12,23	11,79	11,35	10,92
0,05 "	—	12,16	11,96	11,79	11,05	10,60
0,02 "	12,23	11,79	11,59	11,10	10,66	10,21
0,01 "	11,96	11,53	11,27	10,78	10,36	9,90
0,005 "	11,68	11,21	10,94	10,48	10,05	9,59

Osiągnięte wyniki zestawione są w tabl. 3.



Rys. 2.

Zależność  $p_H$  od stężenia  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  w roztworach sacharozy. (Krzywa 1 — w czysto wodnym roztworze; 2 — w roztw. 0,1 n sacharozy; 3 — 0,2 n sachar.; 4 — 0,5 n sacharozy; 5 — 1,0 n sachar.; 6 — 2 n sachar.; 7 i 8 — roztwory  $\text{NaOH}$  w 1,0 i 2,0 n roztw. sacharozy).

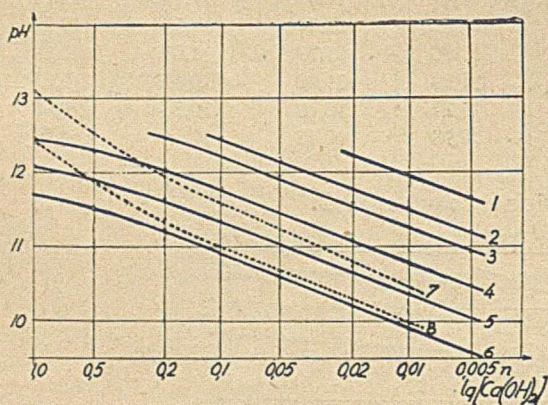
Wykres (rys. 2) ilustruje zależność  $p_H$  od stężenia  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  dla roztworów sacharozy różnego stężenia. Na wykresie tym przyrysowaliśmy także parę krzywych tej samej zależności dla  $\text{NaOH}$  (linje kropkowane). Ogólny charakter krzywych dla  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  jest taki sam, jak dla  $\text{NaOH}$ ; jednakże wobec tego samego stężenia sacharozy krzywe dla  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  idą zawsze poniżej krzywych dla  $\text{NaOH}$ , t. j. roztwory  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  z pewnym stężeniem (równoważnikowem) zasady i sacharozy posiadają zawsze niższe  $p_H$ , aniżeli także roztwory  $\text{NaOH}$ . Różnica ta w roztworach z tem samym stężeniem sacharozy zmniejsza się w miarę spadku stężenia zasady. Np. mamy dla stężenia sacharozy 0,5 n:



Stężenie zasady	$p_H$ roztw. NaOH	$p_H$ roztw. $\text{Ca}(\text{OH})_2$	Różnica
1,0 n	13,50;	12,46;	1,04
0,2 „	12,46;	12,06;	0,40
0,02 „	11,21;	11,10;	0,11

Źródłem tej różnicy  $p_H$  jest, oczywiście, niższy stopień dysocjacji (aktywności) wodnych roztworów  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  w porównaniu z  $\text{NaOH}$ .

Na rys. 3 podajemy jeszcze zależność:  $p_H \rightarrow \lg c$  — (stężenie zasady), czyli zależność —  $\lg [\text{H}^+] \rightarrow \lg [\text{MeOH}]$ . Jak widzimy z wykresu, zależność



Rys. 3.

Zależność  $p_H$  od logarytmów stężeń  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . (Krzywe 1, 2, 3 i t. d. odpowiadają tym samym roztworom, jak na rys. 2).

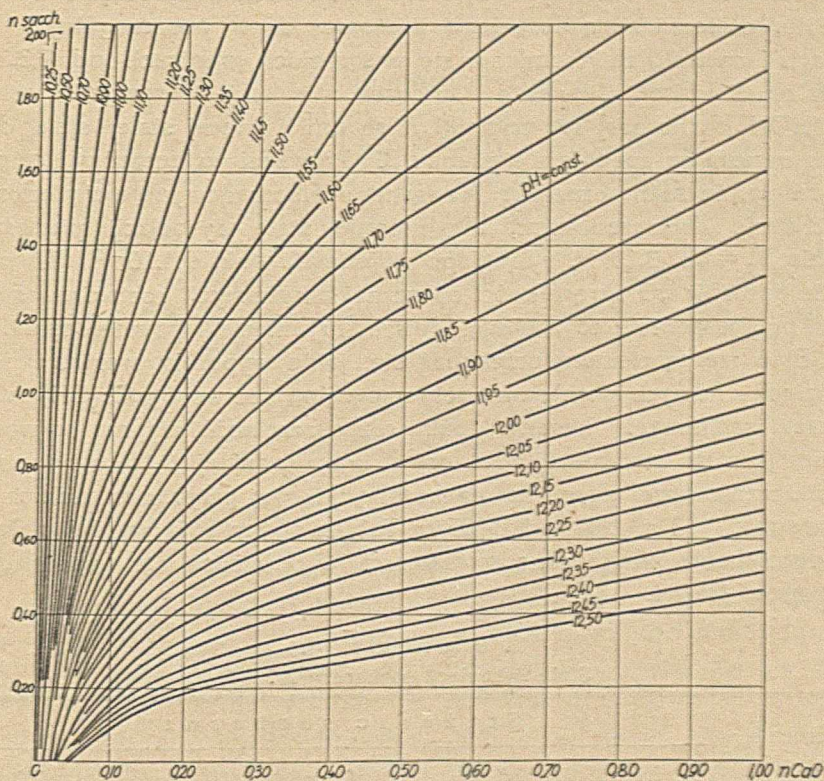
Wzrost  $p_H$  dla niskich stężeń zasady (aż do 0,2 n) jest prostolinijna, skąd wynika że stężenie jonów wodorotlenowych jest proporcjonalne do stężenia użytej zasady:  $[\text{OH}^-] = K \cdot [\text{MeOH}]$ . Dla wyższych stężeń zasady (0,2 do 1,0 n), mamy odchylenia od prostoliniżności, inne dla  $\text{NaOH}$  ( $p_H$  podwyższone), inne dla  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ( $p_H$  obniżone). Wzrost  $p_H$  w roztworach o dużym stężeniu  $\text{NaOH}$  może znaleźć wytłumaczenie w tym fakcie, że mamy wtedy znaczne obniżenie stałej dysocjacji sacharozy w związku prawdopodobnie ze znacznym występowaniem dysocjacji drugiego stopnia. Obniżenie  $p_H$  dla dużych stężeń  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  stoi, zapewne, w związku: 1) ze znacznie niższym  $p_H$  odpowiednich roztworów  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  w porównaniu z roztworami  $\text{NaOH}$  i przez to ze znacznie niższym stopniem dysocjacji (sacharozy) drugiego stopnia i 2) ze znacznym spadkiem stopnia dysocjacji  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  przy dużych stężeniach.

Na rys. 4. podajemy diagram, umożliwiający znalezienie  $p_H$  roztworu o znanym stężeniu  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (oś odciętych) i sacharozy (oś rzędnych). Mamy tu szereg linii „izo- $p_H$ -owych”, t. j. linii jednakowego  $p_H$ . Dane do tego wykresu otrzymano w ten sposób, że na wykresie (rys. 2) przeprowadzono szereg linii poziomych, odpowiadających różnym  $p_H$  i oznaczono punkty ich przecięcia z krzywami zależności  $p_H$  od stężenia  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  dla roztworów sacharozy o różnym stężeniu. Zastrzec się musimy, że wykres nasz nie może rościć pretensyj do zbyt wysokiego stopnia dokładności, jako że wykreślony został na zasadzie niezbyt licznych krzy-



wych wykresu rys. 2 i uzupełniony być musiał częściowo przez ekstrapolację.

W pracy K. Smoleńskiego i Wł. Żero p. t. „O rozpuszczalności wapna w wodzie i w roztworach sacharozy<sup>2)</sup>” autorzy doszli do przekonania, że krzywe rozpuszczalności wapna w roztworach sacharozy w różnych temperaturach, w zależności od stężeń sacharozy, są krzywymi „izo- $p_H$ -owymi; przytem każdej temperaturze odpowiada pewne  $p_H$ , bliskie do  $p_H$  roztworu wapna w czystej wodzie w tej samej tempe-



Rys. 4.

Wykres wartości  $p_H$  dla roztworów o różnym stężeniu  $\text{Ca(OH)}_2$  i sacharozy (krzywe izo- $p_H$ -owe).

raturze. Np. rozpuszczanie wapna w  $20^\circ$  w roztworach sacharozy o różnych stężeniach prowadzi do roztworów o  $p_H = 12,50$ . Porównanie krzywych wykresu rys. 4 niniejszej pracy (w zakresie  $p_H$  od 12,0 do 12,5) z krzywymi wykresu rys. 3 wskazanej pracy, ilustrującymi rozpuszczalność wapna w zależności od temperatury i stężenia sacharozy (po uwzględnieniu innego układu osi rzędnych) potwierdza tezę, wysuniętą przez K.



Smoleńskiego i W. Żero. Mając tablicę rozpuszczalności wapna w wodzie w różnych temperaturach i znając  $p_H$  tych roztworów, można z krzywych *izo- $p_H$ -owych* rys. 4 odnaleźć, z pewnym przybliżeniem, rozpuszczalność wapna w różnych temperaturach dla różnych stężeń sacharozy.

### 3. Stała dysocjacji sacharozy.

W cytowanej na wstępie pracy K. Smoleńskiego i Wł. Koźłowskiego autorzy na zasadzie pomiarów  $p_H$  roztworów NaOH o różnych stężeniach, w czystej wodzie i w roztworach sacharozy o różnym stężeniu, obliczyli stałą dysocjacji sacharozy  $K$  w poszczególnych roztworach i znaleźli, że  $K$  zmienia się w szerokich granicach od  $0,3 \cdot 10^{-13}$  aż do ok.  $3 \cdot 4 \cdot 10^{-13}$ . Jednakże dla roztworów o jednakowym stosunku  $\beta = [\text{NaOH}]/[\text{sacharoza}]$  współczynniki  $K$  są mniej więcej stałe; stała dysocjacji wzrasta ze spadkiem stosunku  $\beta$ . Prowadzi to autorów do przypuszczenia, że sacharoza, jest „kwasem” wielozasadowym, a w pierwszym przybliżeniu dwuzasadowym, dla którego stała dysocjacji pierwszego stopnia  $K_1 = \text{ok. } 3 \cdot 10^{-13}$ , a drugiego stopnia  $K_2 = \text{ok. } 0,3 \cdot 10^{-13}$ . W pracy tychże autorów „O skręcalności optycznej alkalicznych roztworów sacharozy” przypuszczenie to znajduje dalsze rozwinięcie i potwierdzenie.

Było rzeczą ciekawą przekonać się, jakie wypadną wartości stałej dysocjacji z nowych pomiarów, dotyczących  $p_H$  roztworów  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  w roztworach sacharozy. Niestety, mała rozpuszczalność wapna w wodzie, pozwalająca na otrzymanie roztworów tylko poniżej 0,05 n, pozwoliła na obliczanie stałej dysocjacji sacharozy tylko w przypadku niskich stężeń wapna: 0,02 n, 0,01 n i 0,005 n. Tablica 4 zestawia wyniki obliczeń; dla porównania przytoczone są wartości  $K$ , obliczone dla odpowiednich roztworów NaOH.

T a b l i c a 4.  
Stałe dysocjacji sacharozy  $K \cdot 10^{13}$

Stężenie zasady	Stężenie sacharozy				
	0,1 n	0,2 n	0,5 n	1,0 n	2,0 n
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	W roztworach $\text{Ca}(\text{OH})_2$				
0,02 n	1,27	1,18	1,69	2,49	3,52
0,01 „	1,20	1,35	1,94	2,63	3,92
0,005 „	1,34	1,58	2,16	2,80	4,14
NaOH	W roztworach NaOH				
0,02 n	—	1,94	1,99	2,92	3,82
0,01 „	—	2,04	2,23	2,97	4,86



Z zestawienia widzimy, że stałe dysocjacji sacharozy, obliczone z roztworów Ca(OH)<sub>2</sub>, są zbliżone do tych, jakie otrzymano dawniej dla odpowiadających im roztworów NaOH, ale nieco niższe; podobnie, jak dla roztworów NaOH, stała *K* wrasta ze wzrostem stężenia sacharozy i ze spadkiem stężenia zasady. Nie znajdujemy więc w nowym materiale doświadczalnym nic, co by przeczyło przypuszczeniu, wypowiedzianemu przez K. Smoleńskiego i Wł. Kozłowskiego o dwóch stopniach dysocjacji sacharozy.

### *Streszczenie.*

Autorzy podają wyniki pomiarów *p<sub>H</sub>* roztworów Ca(OH)<sub>2</sub> w czystej wodzie i w roztworach sacharozy o różnym stężeniu.

Do pracy dołączony jest wykres *linij „izo-p<sub>H</sub>-owych“*, pozwalający odnaleźć *p<sub>H</sub>* roztworów Ca(OH)<sub>2</sub> w roztworach sacharozy dla różnych stężeń jednej i drugiej substancji. Wyniki pomiarów potwierdzają wypowiedziane dawniej przez jednego z autorów mniemanie, iż sacharoza w alkalicznych roztworach zachowuje się, jak niezmiernie słaby kwas dwuzasadowy, dla którego stała dysocjacji pierwszego stopnia wynosi  $K_1 \approx 3,0 \cdot 10^{-13}$ , a drugiego stopnia  $K_2 \approx 3,0 \cdot 10^{-14}$ .

---

### *R é s u m é.*

Les auteurs présentent les résultats de leurs mesures du *p<sub>H</sub>* des solutions de Ca(OH)<sub>2</sub> dans l'eau pure et dans des solutions de saccharose de différentes concentrations. Le travail contient un graphique des courbes „*iso-p<sub>H</sub>-iques*“ qui permet de trouver le *p<sub>H</sub>* des solutions de Ca(OH)<sub>2</sub> dans des solutions de saccharose pour différentes concentrations des deux substances. Les résultats des mesures confirment la supposition avancée antérieurement par l'un des auteurs, que dans des solutions alcalines le saccharose joue le rôle d'un acide dibasique très faible dont la constante de la première dissociation  $K_1 = \text{environ } 3,0 \times 10^{-13}$ , celle de la deuxième  $K_2 = \text{environ } 3,0 \times 10^{-14}$ .

Zakład Technologji Węglowodanów  
Politechniki Warszawskiej.

---

### P R Z Y P I S Y.

- 1) K. Smoleński i W. Kozłowski, Bull. Acad. Pol. A., 161, (1934); Roczniki Chem. 14 1262, (1934); Gaz. Cukr. 74, 206, (1934). 2) K. Smoleński i W. Żero, Bull. Acad. Pol., A., 586 (1935); Roczniki Chem. 16, 24 (1936); Gaz. Cukr. 77, 277 (1935). 3) E. Saalman, Z. Ver. deutsch. Zuckerind. 83, 963 (1933).

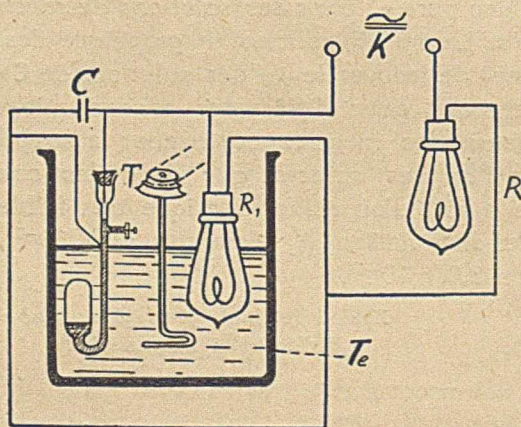


# Układ z termoregulatorem zwykłym (dawnego typu), regulującym dopływ prądu elektrycznego do grzejnika bez przekaźnika.

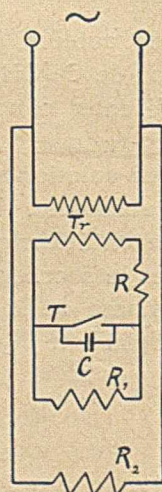
Moyen pratique de régler avec un thermorégulateur simple sans relais l'alimentation d'un circuit électrique chauffant.

(Otrzymano 26.V.36).

W konstrukcji termostatów o grzejniku elektrycznym do regulowania dopływu prądu elektrycznego do grzejnika konieczne było stosowanie przekaźnika. Działanie jego, jak wiemy, miało na celu odwrócenie zjawiska zamykania i otwierania prądu elektrycznego w termoregulatorze. Obecnie w użyciu mamy również termoregulator nowej konstrukcji<sup>1)</sup>, który nie wymaga stosowania przekaźnika. Odznacza się on jednak skomplikowaną budową i stąd też trudnościami w napełnianiu toluenem, rtęcią i oliwą, obecność której jest dodatkowo wymagana. Termoregulator ten jest z tego względu w użyciu niezbyt wygodny.



Rys. 1.



Rys. 2.

Stosując jednak termoregulator zwyczajny, a więc z toluenem i rtęcią, możemy obejść się również bez przekaźnika, jeżeli zastosujemy go w odpowiedniej konstrukcji. Rysunek 1 przedstawia nam taką konstrukcję: prąd elektryczny stały lub zmienny (z kontaktu K) przepływa



przez dwa opory  $R$  i  $R_1$ , połączone szeregowo (na rysunku mamy przedstawione opory lampkowe). Jeden z tych oporów znajduje się w termostacie ( $Te$ ), drugi — poza nim. Do oporu pierwszego  $R_1$  dołączony jest równolegle termoregulator ( $T$ ). Po ogrzaniu płynu w termostacie do określonej temperatury następuje, dzięki zetknięciu się rtęci i drucika platynowego zamknięcie prądu elektrycznego w termoregulatorze i przepływ prądu przez termoregulator z ominięciem oporu  $R_1$ , po oziębieniu zaś występuje zjawisko odwrotne. Prąd będzie przepływał przez opór  $R_1$  spowodu opadnięcia rtęci i braku kontaktu między rtęcią i drucikiem platynowym w termoregulatorze.

W celu zmniejszenia iskrzenia w termoregulatorze możemy ogrzewać termostat dodatkowo grzejnikiem i w ten sposób ograniczyć przepływ prądu przez termoregulator i opory  $R_1$  i  $R$ . Również można zmniejszyć iskrzenie, stosując tak, jak proponują to autorzy<sup>1)</sup> termoregulatora nowej konstrukcji, redukcję zapomocą transformatora napięcia prądu, przepływającego przez termoregulator i opory  $R$  i  $R_1$ , oczywiście jeśli mamy do czynienia z prądem zmiennym. Należy posługiwać się wtedy odpowiedniej pojemności kondensatorem, włączając go równolegle do termoregulatora. Schemat takiego układu podany jest na rys. 2, w którym oznaczono:  $Tr$  — transformator;  $R_1$  i  $R_2$  — grzejniki w termostacie;  $R$  — opór;  $T$  — termoregulator;  $C$  — kondensator.

Zakład Chemji Farmaceutycznej  
Uniwersytetu Poznańskiego.

---

### Zusammenfassung.

Es wird eine Anordnung (Fig. 1 u. 2), angegeben in welcher ein gewöhnlicher Quecksilber-Toluol-Thermoregulator den Zufluss des elektrischen Stromes zur Heizung ohne Überweiser reguliert.

Zwecks einer Verminderung des Funkens im Thermoregulator wird der Zufluss des elektrischen Stromes durch den Thermoregulator in der Weise beschränkt, dass man zusatzweise den Thermostaten mit einer Heizung erwärmt und gleichfalls die Spannung des den Thermoregulator durchfliessenden elektrischen Stromes dadurch herabsetzt, dass parallel zum Thermoregulator ein passender Kondensator eingeschaltet wird.

Poznań, Institut für pharmazeut.  
Chemie der Universität.

---

### PRZYPISY.

- 1) M. Centnerszwer i J. Szper, Roczniki Chem. 15, 26 (1935).



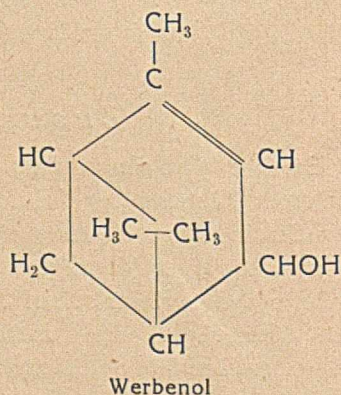
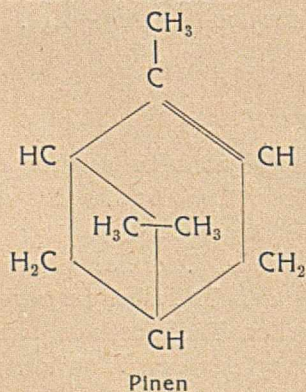
## O działaniu dwutlenku selenu na kamfen i pinen.

Sur l'action de l'oxyde de sélénium sur le camphène  
et sur le pinène.

(Otrzymano 30.V.1936).

W roku 1932 H. L. Riley, J. F. Morley i N. A. C. Friend<sup>1)</sup> pierwsi zastosowali dwutlenek selenu do utleniania związków organicznych. Wykonali oni szereg doświadczeń i na podstawie otrzymanych wyników przyszedli do wniosku, że dwutlenek selenu specyficznie utlenia grupę metylenową, zajmującą  $\alpha$ -położenie w stosunku do wiązania podwójnego. Podatność tej grupy do utleniania się tłumaczyli aktywującą działalnością wiązania podwójnego.

Dzięki tej swoistości metoda utleniania dwutlenkiem selenu wkrótce znalazła zastosowanie do badania różnych grup związków organicznych, między innymi również i do terpenów. Już w końcu 1932 roku B o r g w a r d t i S c h w e n k<sup>2)</sup> oraz na początku roku 1933-go D u p o n t, A l l a r d, D u l o u<sup>3)</sup> ogłosili pracę o utlenianiu pinenu dwutlenkiem selenu. Otrzymane przez nich produkty utlenienia, zgodnie z regułą Riley'a, uznali za werbenol i werbenon.



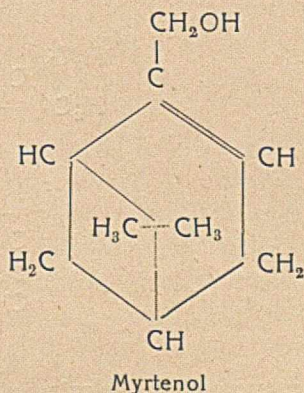
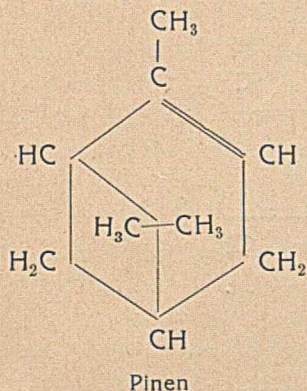
Podczas moich studjów we Francji profesor Dupont zaproponował mi zajęcie się zbadaniem cis, cis-trans izomerji dwuhydrowerbenolu i do otrzymania wyjściowego produktu zalecił utlenienie pinenu metodą Riley'a.

Utlenienie pinenu dwutlenkiem selenu przeprowadziliśmy w takich samych warunkach, w jakich Dupont utleniał pinen, badanie zaś otrzymanych produktów uzupełniliśmy tylko tem, że prócz lotnych, badaliśmy również produkty nielotne.

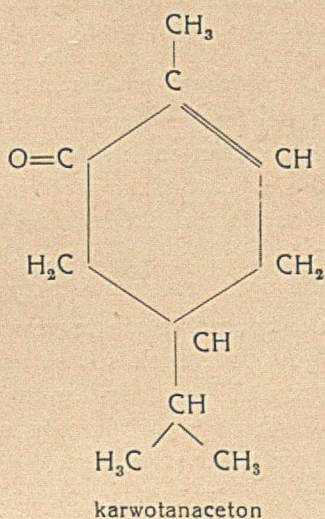
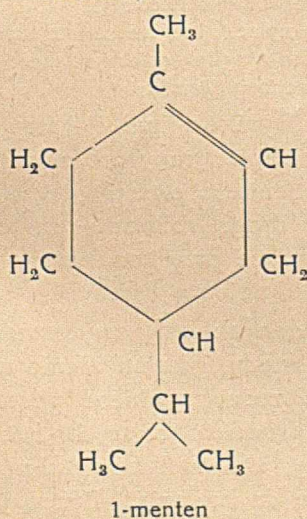


Nielotne z parą wodną produkty działania dwutlenku selenu na pinen, podczas destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem ulegały rozkładowi z wydzieleniem selenu i selenowodoru. W destylacie otrzymaliśmy mieszaninę węglowodorów, jako produkt termicznego rozkładu nieznanymi bliżej związków selenowych.

Lotne z parą wodną produkty, istotne produkty utleniania pinenu, uznane za werbenol i werbenon zarówno przez *Borgwardta*, jak również przez *Duponta*, po dokładnym zbadaniu przez nas na drodze chemicznej oraz zapomocą widma Ramana, okazały się myrtenolem i myrtenalem:



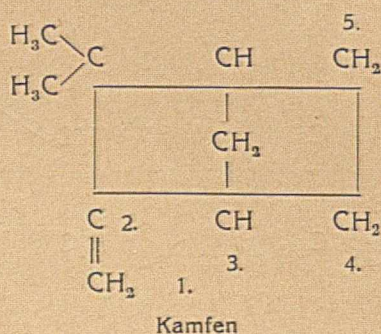
Otrzymane przez nas związki typu myrtenolu świadczą o tem, że utlenienie pinenu nie idzie według reguły *Rileya*, że w tym przypadku dwutlenek selenu utlenia nie grupę metylenową, lecz grupę metylową w  $\alpha$ -położeniu do wiązania podwójnego. A więc mamy tutaj zupełnie inny przebieg reakcji, niż przy utlenieniu 1-mentenu, który posiadając budowę analogiczną do pinenu, utlenia się zgodnie z regułą *Rileya* i daje karwotanaceton<sup>4</sup>).





Owo odchylenie od reguły Rileya skłoniło nas do dalszych dociekań, czy dwutlenek selenu będzie również utleniał i inne grupy w  $\alpha$ -położeniu zwłaszcza, gdy w pobliżu podwójnego wiązania niema ani grupy metylenowej, ani metylowej.

Takim związkiem, całkowicie odpowiadającym naszym założeniom, jest kamfen, posiadający w  $\alpha$ -położeniu węgle: trzeciorzędowy i czwartorzędowy.



Pierwsze próby utleniania  $\text{SeO}_2$  kamfenu przeprowadziliśmy w takich samych warunkach, jak się to odbywało podczas utleniania pinenu, t. j. w roztworze wrzącego alkoholu; okazało się jednak, że reakcja wcale nie zaszła. Wobec tego w drugim doświadczeniu, aby podnieść temperaturę reakcji, zastosowaliśmy jako rozpuszczalnik kwas octowy i zwiększyliśmy dwukrotnie czas ogrzewania; lecz i tym razem przebieg reakcji różnił się widocznie od przebiegu reakcji utlenienia pinenu przede wszystkim tem, że selen zupełnie się nie wydzielał. Badanie produktów wykazało, że i w tych warunkach kamfen się nie utlenił.

W lotnych produktach reakcji stwierdziliśmy obecność tylko następujących związków: a) kamfenu b) octanu izoborneolu c) śladów kamfenilonu.

Produkty nielotne z parą wodną, poddane destylacji pod ciśnieniem zmniejszonym, podobnie jak i przy pinenie, ulegały rozkładowi z wydzieleniem selenu i selenowodoru. Jako produkt termicznego rozkładu otrzymaliśmy kamfen.

Na podstawie otrzymanych przez nas wyników należy przyjść do wniosku, że dwutlenek selenu istotnie nie utlenia grupy trzeciorzędowej w kamfenie, natomiast zarówno podczas utleniania pinenu, jak i kamfenu, powstają związki selenowe, z których drogą rozkładu termicznego wytwarzają się węglowodory. Stwierdziliśmy, że przy kamfenie na tworzenie się tych związków zużywa się 28% wziętego dwutlenku selenu.

Fakt tworzenia się terpenowych pochodnych selenowych zarówno wtedy, gdy dwutlenek selenu utlenia, jak i wtedy, gdy utlenienie nie zachodzi, wydał nam się godnym uwagi. Przedewszystkiem postanowiliśmy dążyć do wyosobnienia z surowego produktu czystych związków. Surowy produkt reakcji nie był zachęcający, stanowił bowiem półstałą, żywicową, czarną masę, niezmiernie trudną do badania. Drogą jednak żmudnych zabiegów udało się nam wreszcie wyosobnić piękne kryształy



zarówno z pinenu, jak też z kamfenu. Związki te mają skład chemiczny  $C_{20}H_{30}Se$ , a więc są selenkami.

Selenek z kamfenu wrzał dobrze pod ciśn. 8 mm. w 220—225°, top. 93—94°; oznaczenie wielkości cząsteczki mikrometodą Rasta dało  $M=721$ , metodą Beckmann'a  $M=329,1$ . Jak widzimy, selenek z kamfenu wykazuje zdolność do polimeryzacji.

Selenek z pinenu nie dał się destylować pod zmniejszonym ciśnieniem, topniał w 64,5—65°; oznaczenie wielkości cząsteczki zarówno mikrometodą Rasta, jak też Beckmanna, dało  $M=313-321$ .

Zapoznawszy się z fizycznymi własnościami selenków, zajęliśmy się badaniem ich budowy. Ustalenie budowy selenków wymagało odpowiedzi na dwa pytania: 1. jaką budowę mają rodniki; 2. z którymi węglami rodników wiąże się selen.

Aby odpowiedzieć na pierwsze pytanie, do obu selenków zastosowaliśmy metodę Bertrama i Walbauma, która to metoda w stosunku do pinenu i kamfenu jest dobrze opracowana. W warunkach reakcji Walbauma selenek z kamfenu wydzielal selen. Z produktów reakcji wyosobniliśmy płynny związek o typowym zapachu octanu, który zmydliliśmy i otrzymany alkohol dla oczyszczenia przeprowadziliśmy w kwaśny ftalan. Ftalan ten ponownie zmydliliśmy i otrzymany krystaliczny alkohol o własnościach izoborneolu ogrzaliśmy z chlorkiem cynku<sup>6)</sup>. W wyniku tej reakcji powstał kamfen, co świadczy dowodnie, że w selenku kamfenu mamy *niezmienione rodniki kamfenowe*.

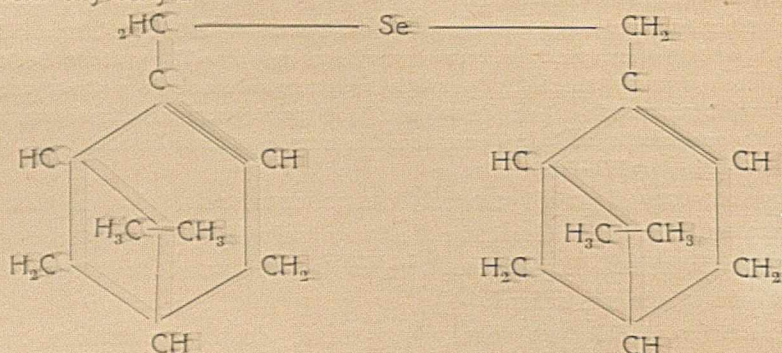
Metoda Walbauma w zastosowaniu do selenku z pinenu nie dała nam żadnej odpowiedzi. Reakcja przebiegała zupełnie inaczej, niż przy kamfenie: selen się nie wydzielal. Produkt reakcji, podobnie jak wyjściowy selenek, poddany destylacji pod ciśn. zmniejszonym, ulegał rozkładowi, wydzielając selen i selenowodór. Należy przypuszczać, że w tych warunkach selenek ulegał tylko esteryfikacji.

Drugie pytanie, ustalenie miejsca wiązania się rodników z selenem, staraliśmy się rozwiązać zapomocą bromu, przypuszczając, że brom wytrąci selen i zajmie jego miejsce, rozbijając selenek na odpowiednie bromki. Nadzieje nasze spełniły się tylko częściowo. W zastosowaniu do selenku z pinenu brom istotnie ilościowo wytrącał selen, a otrzymany tą drogą bromek bardzo energicznie reagował z octanem srebra. Z powstałego w ten sposób estru po zmydleniu otrzymaliśmy płynny alkohol, który przeprowadziliśmy w krystaliczny kwaśny ftalan. Z ftalanu przeszliśmy znowu do alkoholu. Alkohol ten posiadał wszystkie cechy myrtenolu. Aby ostatecznie ustalić charakter otrzymanego alkoholu, utleniliśmy go bezwodnikiem chromowym; otrzymany aldehyd dał oksym, identyczny z oksymem myrtenalu.

Zastosowanie bromu, jak widzimy, dało nam możność ustalenia budowy selenku z pinenu. Nie ulega wątpliwości, że w tworzeniu selenku bierze udział ten sam atom węgla, który utlenia się zapomocą dwutlenku



selenu, t. j. węgiel 7-y. Otrzymany więc selenek z pinenu jest właściwie selenkiem myrtenylu:

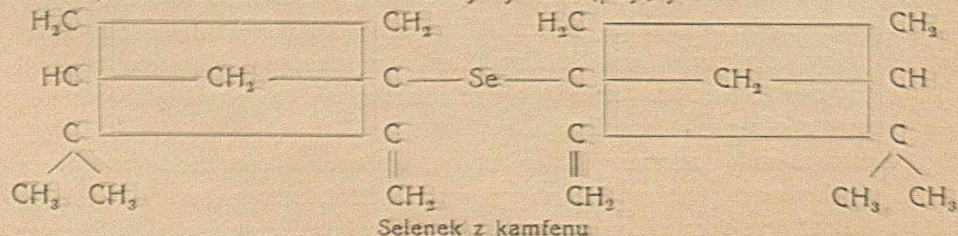


Selenek myrtenylu

Po ustaleniu budowy selenku z pinenu przeszliśmy do badania selenku z kamfenu. W tym jednak przypadku zastosowanie bromu nie dało pożądanych wyników; brom nie wytrącał selenu, prawdopodobnie miało miejsce tylko zwykłe bromowanie. Otrzymany produkt nawet na gorąco trudno reagował z octanem srebra. Próby wyosobnienia octanu zawiodły; podczas destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem następował energiczny rozkład z wydzielaniem selenowodoru, bromowodoru i selenu.

Wobec braku faktycznego materiału do ustalenia budowy selenku z kamfenu postaramy się zadanie to rozwiązać na drodze rozważań teoretycznych. Mianowicie w pinenie selen wiąże te same węgle, które utlenia dwutlenek selenu, a więc węgle, aktywowane przez wiązanie podwójne.

W kamfenu może ulec aktywacji albo węgiel trzeci (przez wiązanie podwójne), albo węgiel piąty (przez układ sprzężony kamfenu). Gdyby jednak układ sprzężony istotnie aktywował węgiel piąty (CH<sub>2</sub>), to węgiel ten musiałby się również utlenić. Ponieważ wiemy, że dwutlenek selenu nie utlenia kamfenu, przeto należy przypuszczać, że 5-ty węgiel aktywacji nie podlega, a więc i selenku tworzyć nie powinien. Jeżeli więc wyłączymy możliwość tworzenia się selenku kosztem węgla 5-go, pozostaje nam druga możliwość—tworzenie się selenku kosztem węgla 3-go (CH) i wtedy wzór selenku z kamfenu byłby następujący:





Reasumując wyniki niniejszej pracy, należy stwierdzić, że dwutlenek selenu, poza utlenianiem związków organicznych, powoduje powstawanie selenków o niezmienionej budowie rodników wyjściowych terpenów i że tą drogą zostały otrzymane pierwsze dwa selenki grupy terpenowej.

Dalsze prace nad powstawaniem selenków pod wpływem  $\text{SeO}_2$  są w toku.

Narazie opracowujemy bornylen, limonen i acetofenon.

### CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA.

(Współpracownik — Sz. Szyszman).

#### Utlenczenie pinenu dwutlenkiem selenu.

900 g pinenu (t. wrz.  $155^\circ$ — $156^\circ$ ;  $d_{15} = 0,8662$ ;  $[\alpha]_D = +44,86^\circ$ ;  $n_D^{16,7} = 1,4675$ ) ogrzewaliśmy z chłodnicą zwrotną na kąpieli wodnej ( $60^\circ$ ), stałe wkraplając alkoholowy roztwór dwutlenku selenu (300 g w 500 g alkoholu). Po dodaniu całej ilości roztworu dwutlenku selenu reagującą mieszaninę ogrzewaliśmy do wrzenia jeszcze w ciągu czterech godzin. Przebieg reakcji zaznaczał się obfitem wydzieleniem selenu, który następnie odsączyliśmy i alkoholowy roztwór produktów reakcji odpędziliśmy z parą wodną, rozdzielając je w ten sposób na lotne i nielotne. W destylacie, obok niezmienionego pinenu, otrzymaliśmy jego produkty utlenienia: myrtenol i myrtenal; w kolbie destylacyjnej pozostała ciemna, żywicowata masa produktów nielotnych, którą oddzieliśmy od wody, rozpuściliśmy w eterze; roztwór eterowy wysuszyliśmy na siarczanie sodowym i wreszcie eter oddestylowaliśmy.

Z otrzymanej w ten sposób ciemnej żywicowatej masy drogą szeregu żmudnych prób zdołaliśmy wreszcie otrzymać pierwsze kryształy, zadając surowy produkt niewielką ilością alkoholu metylowego i pozostawiając otrzymany roztwór na czas dłuższy w t.  $-5^\circ$ .

Początkowo kryształy były ciemne, dopiero po kilku krystalizacjach z mieszaniny eteru i alkoholu metylowego otrzymaliśmy piękne, bezbarwne kryształy, top.  $64^\circ$ — $65^\circ$ .

Analiza: 0,2269 g subst. 0,5737 g  $\text{CO}_2$  i 0,1710 g  $\text{H}_2\text{O}$ ; 0,2986 g subst. 0,0654 g Se.

$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{Se}$  obl: 68,73% C, 8,6% H, 22,67% Se, otrzym: 68,96% C, 8,37% H, 21,9% Se.

Oznaczenie wielkości cząsteczki:  $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{Se}$ , Se obl:  $M = 349$ , otrzym:  $M = 321$  (Beckmann),  $M = 313$  (mikro-Rast).

Zastosowanie reakcji Walbauma do surowego selenku z pinenu. Mieszaninę 30 g surowego pinenu, 120 g bezwodnego kwasu octowego i 4 g 50% kwasu siarkowego ogrzewaliśmy w  $50^\circ$  na wodnej kąpieli w ciągu 13-u godzin. Po ukończeniu reakcji otrzymane produkty zadaliśmy wodą, zobojętniliśmy potażem i wylugowaliśmy eterem. Po osuszeniu odpędziliśmy eter i pozostałość usiłowaliśmy przedestylować pod zmniejszonym ciśnieniem, okazało się jednak, że produkt ulegał rozkładowi.



*Działanie bromu na surowy selenek z pinenu.* Do oziębionego w 0° roztworu 80 g surowego selenku pinenu w 100 g chloroformu dodawaliśmy porcjami roztwór 36,6 g bromu w 73 g chloroformu. Dodawanie bromu powodowało natychmiastowe wydzielenie selenu. Po dodaniu bromu odsączyliśmy selen, chloroform odparowaliśmy pod ciśnieniem zmniejszonym w temperaturze pokojowej i pozostałość zadaliśmy 360 g kwasu octowego i 120 g octanu srebra. Bromek energicznie działał na octan: mieszanina reagująca silnie się rozgrzewała. Po upływie 48 godzin oddzieliliśmy bromek srebra, osad przemyliśmy eterem, przesącz zadaliśmy wodą, zobojętniliśmy potażem i wylugowaliśmy eterem. Następnie eterowy wyciąg wysuszyliśmy na siarczanie sodowym, eter oddestylowaliśmy i płynną pozostałość o wyraźnym zapachu estrowym sześciokrotnie przefrakcjonowaliśmy. Wyniki ostatniego frakcjonowania (ciśn. 7mm): 1. 75°—95° (4,5 g); 2. 95°—105° (1,7 g); 3. 105°—112° (2 g); 4. 112°—117° (16 g); 5. 117°—122 (2,5 g); 6. 122°—127° (1,5 g); 7. 127°—138° (1,5 g); 8. powyżej 138° (8 g).

Ponieważ wszystkie frakcje zawierały brom, którego destylacją usunąć się nie dało, przeto postanowiliśmy zmydlić frakcję 95°—127° i z otrzymanego alkoholu przygotować kwaśny ftalan w tem przeświadczeniu, że będzie on krystaliczny.

*Zmydlenie frakcyj 95°—127° (7 mm).* 23 g produktu ogrzewaliśmy z chłodnicą zwrotną z 500 cm<sup>3</sup> 5-% wodnego roztworu wodorotlenku baru w ciągu 4-ch godzin.

Produkt reakcji wylugowaliśmy eterem i osuszyliśmy siarczanem sodowym. Po odpędzeniu eteru otrzymaliśmy gęsty płyn, z którego bezpośrednio przygotowaliśmy kwaśny ftalan.

*Przygotowanie kwaśnego ftalanu.* 20 g produktu, otrzymanego przez zmydlenie frakcyj 85°—127°, rozpuściliśmy w 40 g ksylenu, zadaliśmy 20 g bezwodnika kwasu ftalowego i ogrzewaliśmy w ciągu 5 godzin w 130°. Po ukończeniu się reakcji dodaliśmy do zobojętnienia wodnego roztworu sodu. Przytem, jak zwykle, otrzymaliśmy trzy warstwy. Warstwę środkową, zawierającą sól kwaśnego ftalanu, przemyliśmy eterem, następnie zakwasiliśmy i otrzymaliśmy krystaliczny kwaśny ftalan, który po przekształcowaniu z wodnego alkoholu posiadał temp. topn. 110°.

*Analiza:* 0,2293 g subst. 0,6082 g CO<sub>2</sub> i 0,1345 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub> obl.: 72,0% C, 6,66% H; otrzym.: 72,33% C, 6,52% H.

Również wynik analizy, jak też t. topn. ftalanu zdawały się wskazywać na to, że otrzymany przez nas z selenku pinenu ew. alkohol jest myrtenolem. Aby się o tem ostatecznie przekonać, postanowiliśmy ftalan zmydlić i otrzymany alkohol dokładnie zbadać.

*Zmydlenie kwaśnego ftalanu.* 18 g ftalanu ogrzewaliśmy do wrzenia w ciągu 4-ch godzin z 600 cm<sup>3</sup> 2,5% roztworu wodorotlenku baru. Otrzymany produkt zmydlenia odpędziliśmy z parą wodną, następnie oddzieliliśmy od wody, osuszyliśmy i przedestylowaliśmy (ciśn. 11 mm): 1. 103°—105° (kilka kropli), 2. 105°—106° (5 g), 3. 106°—108° (1,2 g).

Frakcja 105°—106° posiadała następujące stałe fizyczne:  $\alpha_D^{19} = 39,28^\circ$ ,  $[\alpha]_D = 40,34^\circ$ ;  $n_D^{18} = 1,49694$ ;  $D_{19}^0 = 0,9872$ ;  $D_{19}^{19} = 0,9792$ .



Jak widzimy, stałe fizyczne naszego alkoholu całkowicie odpowiadają stałym fizycznym myrtenolu. Aby ostatecznie ustalić budowę otrzymanego alkoholu, postanowiliśmy utlenić go bezwodnikiem chromowym i zbadać otrzymany aldehyd; bowiem aldehyd myrtenalowy jest dobrze znany i łatwo go scharakteryzować zapomocą oksymu.

*Utlenienie frakcji 105°—108°.* Do roztworu 6 g alkoholu w 12 g kwasu octowego, oziębionego w 0°, dodawaliśmy stopniowo roztwór 5,3 g  $\text{CrO}_3$  w 20 g 75%-go kwasu octowego. Po ukończeniu się reakcji kwas octowy odpędziliśmy pod ciśnieniem zmniejszonym; pozostałość wylugowaliśmy eterem; wyciągi eterowe zubożyliśmy potażem i ostatecznie otrzymaliśmy roztwór produktów obojętnych, to znaczy domniemanego aldehydu. Po odpędzeniu eteru płynna pozostałość intensywnie barwiła roztwór kwasu fuksynosilarkowego.

Destylacja pod ciśn. 11 mm dała: 1. 94°—100° (1,5 g), 2. 100°—170° (2 g ew. produkt kondensacji).

*Przygotowanie oksymu z frakcji 94°—100°.* Oksym przygotowaliśmy metodą Auwersa. Do reakcji wzięliśmy 1,5 g produktu. Otrzymany oksym topn. 69°—70°, t.j. tak samo, jak oksym myrtenalu.

*Analiza:* 0,2140 g oksymu; 16,2  $\text{cm}^3$  N. (20°, 745 mm.).

$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{ON}$ : obl.: 8,48% N; otrzym.: 8,52% N.

Na podstawie więc analizy i temp. topnienia otrzymanego oksymu możemy twierdzić, że wyściowy nasz alkohol był myrtenolem.

### *Działanie dwutlenku selenu na kamfen.*

*Utlenienie kamfenu dwutlenkiem selenu.* Pierwszą próbę utleniania kamfenu dwutlenkiem selenu przeprowadziliśmy w takich samych warunkach, w jakich utlenialiśmy pinen, t.j. we wrzącym roztworze alkoholowym; okazało się jednak, że kamfen się nie utlenił. Wobec tego zmieniliśmy warunki reakcji: podnieśliśmy temperaturę przez zastosowanie, jako rozpuszczalnika, kwasu octowego i przedłużyliśmy dwukrotnie czas ogrzewania.

*Utlenienie kamfenu w roztworze kwasu octowego.* Roztwór 90 g kamfenu (t. top. 50°;  $[\alpha]_D = 0^\circ$ ) w 50 g kwasu octowego ogrzaliśmy do wrzenia i następnie dodawaliśmy alkoholowy roztwór dwutlenku selenu (30 g  $\text{SeO}_2$  w 30 g alkoholu). Po dodaniu całej ilości dwutlenku selenu mieszaninę reagującą ogrzewaliśmy jeszcze w ciągu 8 godzin. W tych warunkach selen się jednak nie wytrącał. Badanie produktów działania dwutlenku selenu na kamfen przeprowadziliśmy tak samo, jak przy pinenie, t.j. zapomocą pary wodnej rozdzieliliśmy te produkty na lotne i nielotne.

*Badanie produktów lotnych.* Oddzielone od wody lotne produkty zadaliśmy nasyconym roztworem kwaśnego siarczynu; powstały w małej ilości związek krystaliczny odsączyliśmy, następnie rozłożyliśmy sodą i otrzymaliśmy około 1 g kamfenilonu, który scharakteryzowaliśmy zapomocą oksymu. Produkty, niereagujące z kwaśnym siarczynem, prze-fractionowaliśmy pod zwykłym ciśnieniem i zebraliśmy następujące frakcje: 1. 65°—99°, 2. 95°—150°, 3. 150°—160°, 4. 160°—165°, 5. 165°—175°, 6. 175°—205°.



Fracje do 175° były stałe i poddane dalszym destylacjom nad sodem, dały ostatecznie kamfen (t. topn. 50°, t. wrz. 158°—160°). Frakcja 175°—205° była płynna i posiadała wyraźny zapach octanu. Ponieważ frakcja ta wrzała w szerokich granicach, a dalsze frakcjonowanie nie dawało pożądanych wyników, przeto postanowiliśmy ją zmydlić i otrzymany alkohol przeprowadzić w kwaśny ftalan, który w naszym rozumieniu winien być krystaliczny.

*Zmydlenie frakcji 175°—205°.* 10 g produktu ogrzewaliśmy z chłodnicą zwrotną z 300 cm<sup>3</sup> 5%-go roztworu wodorotlenku baru w ciągu 5-u godzin. Produkt zmydlenia wylugowaliśmy eterem. Po odpędzeniu eteru otrzymaliśmy alkohol, który bezpośrednio przerobiliśmy na kwaśny ftalan (ob. wyżej otrzymywanie ftalanu z myrtenolu), który się topi w 171,5°—172°.

Ftalan zmydliliśmy i otrzymaliśmy produkt krystaliczny o wszystkich cechach izoborneolu (t. top. 212°, tylko w zatopionej kapilarze).

*Badanie produktów nietlotnych.* Produkty nietlotne stanowiły półstałą, czarną szklistą masę. Próba destylacji nietlotnych produktów pod zwykłym ciśnieniem wykazała, że w t. 300° następował rozkład z wydzieleniem selenu i selenowodoru; w destylacie zbierał się produkt stały, wrzący początkowo w t. 150°—175°, który po dalszych destylacjach nad sodem wrzał ostatecznie w t. 160° pod ciśn. 752 mm, topił się w 48,5°—49°, a więc był kamfenem.

Termiczny rozkład nietlotnych produktów wykazał, że są one związkami selenowemi. Aby sprawdzić, ile dwutlenku selenu zużyło się na powstanie tych związków, oznaczyliśmy ilość pozostałego po reakcji, dwutlenku selenu.

Z ogólnej objętości 250 cm<sup>3</sup> wodnego roztworu dwutlenku selenu wzięto 50 cm<sup>3</sup>, otrzymano 3,0436 g Se, z czego wynika, że ogólna ilość selenu wynosi 15,218 g, co odpowiada 21,3 g (ok. 72%) niez użyt ego SeO<sub>2</sub>, a więc na związki selenowe zużyło się 8,7 g (28%) SeO<sub>2</sub>.

*Wyosobnienie związków selenowych.* Przystępując do wyosobnienia związków selenowych, powstałych przy działaniu dwutlenku selenu na kamfen, zastosowaliśmy te same metody, co i przy wyosobnieniu selenu myrtenylu (ob. wyżej). Zaznaczyć należy, że w tym przypadku wyosobnienie krystalicznego produktu było łatwiejsze, niż przy pinenie. Otrzymany produkt topił się w 93°—94°.

*Analizy:* 0,2300 g subst. 0,5769 g CO<sub>2</sub> i 0,1719 g H<sub>2</sub>O; 0,1515 g subst. 0,3804 g CO<sub>2</sub> i 0,1127 g H<sub>2</sub>O; 0,3018 g subst. 0,0681 g Se. C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>Se: obl. 68,73% C, 8,6% H, 22,67% Se; otrzym.: 63,41% C; 8,30% H; 68,48% C, 8,27% H; 22,57% Se.

*Określenie wielkości cząsteczek:* C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>Se obl. M=349, otrzym.: M=329,1 (B e c k m a n n), M=721 (m i k r o · R a s t).

*Zastosowanie reakcji Walbauma do surowego selenku z kamfenu.* 30 g surowego selenku, 240 g bezwodnego kwasu octowego i 8 g 50%-go kwasu siarkowego ogrzewaliśmy w t. 60° na kąpeli wodnej w ciągu 10 godz. Po ukończeniu się reakcji odsączyliśmy wydzielony selen; kwas



octowy oddestylowaliśmy pod zmniejszonym ciśn.; pozostałość zadaliśmy wodą, zobojętniliśmy potażem i wylugowaliśmy eterem. Po osuszeniu odpędziliśmy eter i otrzymany produkt przedestylowaliśmy pod ciśnieniem 15 mm: 1. 105<sup>o</sup>—106,5<sup>o</sup>; 2. 106,5<sup>o</sup>—113,5<sup>o</sup> (frakcja główna 11 g); 3. 113,5<sup>o</sup>—180<sup>o</sup>; 4. 180<sup>o</sup>—230<sup>o</sup>. Frakcję główną o zapachu estrowym zmydliliśmy.

*Zmydlenie frakcji 106,5<sup>o</sup>—113,5<sup>o</sup>.* 11 g produktu ogrzewaliśmy do wrzenia z chłodnicą zwrotną w ciągu 5 godz. z 400 cm<sup>3</sup> 5%-go wodnego roztworu wodorotlenku barowego.

Otrzymany produkt przeprowadziliśmy w kwaśny ftalan według metody, podanej przy izoborneolu (ob. wyżej). Ftalan; t. topn. 171, 5<sup>o</sup>—172<sup>o</sup>.

*Analiza:* 0,2446 g subst. 0,6442 g CO<sub>2</sub> i 0,1563 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>: obl. 71,52% C; 7,28% H; otrzym.: 71,82% C, 7,10% H.

Ftalan poddaliśmy zmydleniu zapomocą wodorotlenku barowego i otrzymaliśmy produkt stały, t. topn. 212<sup>o</sup> (w zalut. kapilarze), a więc o t. topn. izoborneolu.

*Działanie chlorku cynku na prod. o t. topn. 212<sup>o</sup>.* 2 g produktu rozpuściliśmy w 2 g bezwodnego benzenu i pow. roztwór ogrzewaliśmy z 2 g świeżo stopionego chlorku cynku na łaźni wodnej w ciągu 1 godziny. Po oddzieleniu chlorku cynku i oddestylowaniu benzenu otrzymaliśmy produkt, wrzący w temp. 156<sup>o</sup>—157<sup>o</sup>, t. topn. 46<sup>o</sup>—47<sup>o</sup>, a więc kamfen.

*Działanie bromu na surowy selenek z kamfenu.* 20 g surowego selenu z kamfenu rozpuściliśmy w 50 g chloroformu i oziębiając wkraplaliśmy roztwór 9 g bromu w 30 g chloroformu. Po całkowitem dodaniu bromu chloroform odparowaliśmy w próżni, w temp. pokojowej, pozostałość rozpuściliśmy w 30 g kwasu octowego i zadaliśmy 30 g octanu srebra. Reakcja w temp. zwykłej nie zachodziła, wobec tego acetylowanie prowadziliśmy w t. 50<sup>o</sup> w ciągu 3 dni. Po oddzieleniu osadu przesącz zadaliśmy wodą, zobojętniliśmy potażem i wylugowaliśmy eterem. Następnie eter odpędziliśmy i pozostałość usiłowaliśmy przedestylować pod zmniejszonym ciśnieniem. Okazało się jednak, że w tych warunkach produkt nie destylował się, lecz ulegał rozkładowi z wydzieleniem bromowodoru, selenowodoru i selenu.

Niniejszem składam podziękowanie Zarządowi Funduszu Kultury Narodowej za udzieloną pomoc materjalną.

Zakład Chemji Organicznej  
Uniwersytetu Stefana Batorego w Wilnie.

### R é s u m é.

L'oxyde de selenium oxyde, contrairement à la règle de Riley, le groupe méthylique du pinène; par son action il se forme aussi du séléniure de myrtényle.



Cependant, dans le cas du camphène, l'oxyde de sélénium n'oxyde pas le groupe tertiaire situé dans la position  $\alpha$ , mais la réaction donne du seléniure de camphène.

Les produits obtenus par cette voie: le seléniure du myrtényle et le seléniure du camphène sont les premiers seléniures connus dans le groupe térapénique.

Laboratoire de Chimie Organique  
de l'Université Stefan Batory de Wilno.

---

#### P R Z Y P I S Y.

1) H. L. Riley, J. F. Morley i N. A. C. Friend, J. Chem. Soc. 1875 (1932); w trakcie wykonywania pracy przez Riley'a został ogłoszony patent nad utlenieniem dwutlenkiem selenu J. G. Farbenind. A. G. B. P. 1931. 347, 743, 2) Borgwardt i Schwenk Ber. 65, 1601 (1932). 3. Dupont, Allard, Dulou. Bull. Soc. Chim. 53, 599 (1933). 4. E. Borgwardt i E. Schwenk J. Am. Chem. Soc. 56, 1185 (1934). 5) G. Bouchardat i Lafont C. r 118 249.

---



# Wpływ rozcieńczenia na koloidalny wodzian żelazowy.

L'influence de la dilution sur l'hydrate ferrique colloïdal.

(Otrzymano 30.V.1936).

W dawniej ogłoszonym komunikacie jeden z nas zbadał wpływ stężenia elektrolitu KCl na szybkość koagulacji  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ <sup>1)</sup>; wpływ ten wyraził się przez równanie:

$$k = ac^x$$

w którym  $k$  oznacza szybkość koagulacji,  $c$  — stężenie elektrolitu,  $a$  — stałą. Wykładnik  $x$  ma mniej więcej wartość 7,5; według M. S m o l u c h o w s k i e g o równa się on 5<sup>2)</sup>.

W pracy poniższej zbadaliśmy, przeciwnie, wpływ stężenia koloidu  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  na szybkość koagulacji  $k$ , jeśli stężenie elektrolitu  $c$  pozostaje niezmiennie; każda cząstka koloidu otoczona będzie zawsze jednakową warstwą jonów strącających, a tylko oddalenie między cząstkami wzrośnie; pociągnie to za sobą spadek szybkości koagulacji, cząsteczki bowiem będą musiały odbywać dłuższą drogę, aby przez zderzenie złączyć się w podwójne, potrójne i t. d.

Pomiary prowadziliśmy z pomocą spektrofotometru, stosując światło czerwone; naczynko absorbcyjne o szerokości wewnętrznej 15 mm mieściło się w termostacie wodnym z szybkami, umieszczonymi naprzeciw siebie. Światło z żarówki matowej przechodziło przez termostat i naczynko, aby wpaść następnie do jednej ze szczelin spektrofotometru; do drugiej szczeliny wchodziło światło wprost z drugiej żarówki matowej; Temperatura termostatu utrzymywana była stale na 25° z pomocą grzejnika elektrycznego. Roztwór w naczynku był stale mieszany mechanicznie z jednakową szybkością. Koloidalny roztwór  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  przygotowaliśmy przez rozpuszczenie 20 g „Ferrum dial. oxyd.” w 1 l. wody, strącenie wodzianu żelazowego rozcieńczonym amoniakiem z części roztworu i rozpuszczanie osadu, dobrze przemytego, w pozostałej części. Po powtórzeniu tej czynności strącania i rozpuszczania otrzymaliśmy roztwór barwy brunatnej przezroczysty, o zawartości w litrze 9,75 g Fe i 1,37 g Cl; wyraża się to przez stosunek atomowy  $\text{Fe}:\text{Cl}=1:0,221$ . Roztwór ten pozostawiliśmy na trzy tygodnie w spokoju, aby się ustabilizował. Do strącania stosowaliśmy jedno tylko stężenie elektrolitu, biorąc 5 cm<sup>3</sup> 0,5 n KCl na 20 cm<sup>3</sup> koloidu  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , uprzednio rozcieńczonego lub nie.

Z zaobserwowanych w spektrofotometrze kątów  $\alpha$  wyliczaliśmy, jak w pracach poprzednich, szybkość koagulacji  $k$  z pomocą równania K. J a b ł c z y ń s k i e g o<sup>1)</sup>.

$$k = \frac{1}{t} (\lg \alpha_0 - \lg \alpha)$$



$\alpha_0$  i  $\alpha$  oznaczają kąty w chwili, obranej za początkową i po czasie  $t$ . Jako przykłady, dajemy 2 pomiary w całości (tabl. 1 i 2); resztę zaś w postaci przeciętnych  $k \times 10^3$  (tabl. 3).

T a b l i c a 1.

[20 cm<sup>3</sup> Fe(OH)<sub>3</sub> + 0 cm<sup>3</sup> wody] + 5 cm<sup>3</sup>  
0,5 n KCl.

$t$ min.	$\alpha$	$k \times 10^3$
0	—	—
1	16,4	—
2	14,4	59
3	12,7	58
4	11,4	55
5	10,0	56
6	8,8	56
7	7,5	58
8	6,9	55
9	5,8	58
11	4,8	55
		56,7

Z dwóch innych pomiarów:  
 $k \times 10^3 = 54,2$  i  $55,8$ .

T a b l i c a 2.

[15 cm<sup>3</sup> Fe(OH)<sub>3</sub> + 5 cm<sup>3</sup> wody] + 5 cm<sup>3</sup>  
0,5 n KCl.

$t$ min.	$\alpha$	$k \times 10^3$
0	—	—
1	23,4	—
3	20,5	32
5	18,0	31
7	15,5	32
9	13,3	33
11	11,8	32
13	10,3	31
15	9,0	31
17	7,9	31
		31,6

Z dwóch innych pomiarów:  
 $k \times 10^3 = 30,2$  i  $29,4$ .

T a b l i c a 3.

Przeciętne  $k \times 10^3$ , zmierzone zaraz po rozcieńczeniu koloidu Fe(OH)<sub>3</sub> wodą:  
20 cm<sup>3</sup> rozcieńczonego koloidu + 5 cm<sup>3</sup> 0,5 n KCl.

Stopień rozcieńczenia koloidu	Stężenie koloidu $c$	$k \times 10^3$ z doświad.	$k \times 10^3$ wyliczone
20 cm <sup>3</sup> koloidu + 0 cm <sup>3</sup> wody	0,8	55,5	(45,3)
15 " " + 5 " "	0,6	30,7	29,4
10 " " + 10 " "	0,4	16,0	16,2
5 " " + 15 " "	0,2	5,5	5,7

W tabl. 3 pierwsza rubryka zawiera stopień rozcieńczenia; druga — stosunkowe stężenie  $c$  koloidu po dolaniu elektrolitu, jeśli stężenie dla czystego koloidu oznaczmy przez 1; trzecia —  $k \times 10^3$ . Zaznaczamy jeszcze, iż pomiary rozpoczynaliśmy n a t y c h m i a s t po rozcieńczeniu, aby uniknąć możliwego przesuwania się równowagi w koloidzie i samorzutnej zmiany wielkości ziarna.

Z liczb w rubryce 3 i 2 wynika, że np. czterokrotne rozcieńczenie zmniejsza szybkość koagulacji prawie 10-krotnie. Zależność ta daje się z pewnym przybliżeniem ująć w równanie:

$$k \times 10^3 = 63,3 c^{1,5}.$$



Wyliczone z pomocą tego równania  $k \times 10^3$  znajdujemy w rubryce 4 tabl. 3; z wyjątkiem pierwszego pomiaru reszta dość dobrze zgadza się z danymi doświadczalnymi. Ołbrzymia jest więc różnica między wpływem stężenia elektrolitu a koloidu na szybkość koagulacji; gdy w pierwszym przypadku należy stężenie podnieść do potęgi 7,5, to w drugim tylko do 1,5.

Nadmieniliśmy wyżej, iż pomiary rozpoczynaliśmy natychmiast po rozcieńczeniu koloidu wodą w obawie, aby skutek przesunięcia się równowagi wewnętrznej ziarno nie uległo zmianie. Rozstrzygnięciem tego zagadnienia zajęliśmy się w drugiej części pracy. W literaturze znane są badania w tym kierunku głównie przez pomiar przewodnictwa. W h i t n e y<sup>3)</sup> zauważył wzrost przewodnictwa roztworu siarczanu chromowego w wodzianie sodowym, zwłaszcza w pierwszych chwilach; to samo stwierdza F. K o h l r a u s c h na roztworze  $\text{SnCl}_4$ <sup>4)</sup> a G o d w i n na rozcieńczonych roztworach  $\text{FeCl}_3$ <sup>5)</sup>. W a g n e r wyjaśnia to stopniowym wzrostem ziaren koloidu, wskutek czego zdolność ich sorpcyjna maleje i elektrolit się odszczepia. W dawniejszych publikacjach jednego z nas okazało się<sup>7)</sup>, że koloidalny roztwór  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , świeżo dializowany, nie zmienia wielkości ziarna nawet w ciągu 26 dni; staje się natomiast coraz to mniej wrażliwy na elektrolity, czyli starzeje się; dzieje się to wskutek stopniowego odszczepiania się jonu dodatniego z micelli i wzrostu liczby ładunków dodatnich na ziarnie. Dopiero po 30 dniach równowaga się ustala — koloid stabilizuje się. Pytanie, czy na skutek rozcieńczania wodą koloidu, już ustabilizowanego, proces starzenia się posuwa się dalej, rozstrzygnięte zostało przez pomiary poniższe.

W tym celu koloidalny roztwór  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , ten sam, jaki nam służył do pierwszej części pracy, rozcieńczyliśmy wodą w stosunku 1:1 na objętość; następnie po: 0, 2, 24, 48, 72 i 120 godzinach odciągaliśmy po  $40 \text{ cm}^3$  z tego rozcieńczonego roztworu i mierzyliśmy, jak wyżej, szybkość koagulacji po dodaniu  $10 \text{ cm}^3$  0,5 n KCl; naczynko absorpcyjne

T a b l i c a 4.

Szybkość kagulacji koloidu, rozcieńczonego wodą w stosunku 1 : 1;  $40 \text{ cm}^3$  koloidu  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  +  $10 \text{ cm}^3$  0,5 n KCl.

Czas, jaki upłynął od chwili rozcieńczenia koloidu	Kąt własny koloidu $\alpha_{90}$	$k \times 10^3$
0 godzin	14,6	18,5
2 "	14,8	20,4
24 "	14,9	19,3
48 "	14,8	18,6
72 "	14,7	17,4
120 "	14,7	20,5



było użyte większe, o szerokości wewnętrznej 30 mm. Reszta warunków była taka, jak w pierwszej części pracy. Jednocześnie mierzyliśmy kąt własny  $\alpha_{00}$  rozcieńczonego koloidu, aby się przekonać, czy następuje w nim samorzutna zmiana wielkości ziarna (autokoagulacja). Ostateczne wyniki z zgrupowaliśmy w tabl. 4.

Wnioski, jakie stąd daje się wyprowadzić, są następujące:

1. Ustabilizowany koloid  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  po rozcieńczeniu wodą nie zmienia wielkości swego ziarna nawet w ciągu 120 godzin, gdyż jego kąt własny  $\alpha_{00}$  pozostaje bez zmiany w ciągu tego czasu;

2. Również i liczba ładunków na każdym ziarnie nie zmienia się w tym czasie, szybkość bowiem koagulacji,  $k \times 10^3$ , jest wciąż jednakowa.

Aby się przekonać, czy wynik powyższy jest przypadkowy dla danego koloidu, przygotowaliśmy inny jeszcze roztwór  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  o zawartości w litrze 9,61 g Fe i 1,46 g Cl, czyli o stosunku atomowym  $\text{Fe}:\text{Cl}=1:0,239$ . Pomiary prowadzone były tak, jak poprzednie, t. j. po rozcieńczeniu koloidu wodą w stosunku 1:1 mierzyliśmy co pewien okres czasu (do 120 godzin) kąt własny i współczynnik szybkości koagulacji,  $k \times 10^3$ . Wyniki okazały się takie same.

Wnioski powyższe stają się niezwykle cenne do badań koagulacji  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , a zapewne i innych jeszcze koloidów; otóż dla strącenia koloidu dodaje się do niego pewną objętość roztworu elektrolitu, czyli rozcieńcza się go; jeśliby przez to rozcieńczenie koloid ulegał samorzutnej zmianie, pomiary byłyby nieporównywalne ze sobą i nieściśle. Wynikłe powyżej wnioski usuwają te obawy przynajmniej w granicach czasu, wymaganego do jednego pomiaru.

Warszawa. Uniwersytet J. P.  
Zakład Chemii Nieorganicznej.

### Zusammenfassung.

Die Verfasser haben zuerst den Einfluss der Konzentration von  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  auf die Koagulationsgeschwindigkeit spektrophotometrisch untersucht. Sie gelangten zu einer approximativen Gleichung:

$$k \times 10^3 = 63,3 c^{1,5},$$

worin  $k \times 10^3$  den Koagulationskoeffizienten und  $c$  die  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Konzentration bedeuten.

Im zweiten Teile der Arbeit haben die Verfasser bewiesen, dass Verdünnung des kolloidalen  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  mit Wasser sogar nach 120 Stun-



den keine Änderung weder der Grösse der Teilchen, noch ihrer Ladungen, hervorruft.

Warszawa. Universität J. P.  
Institut für anorg. Chemie.

---

PRZYPISY:

- 1) K. Jabłczyński Roczniki Chem. 4, 251 (1924). 2) M. Smoluchowski. Z. Phys. Chem 92, 129 (1917). 3) Whitney. Z. Physik. Chem. 20, 45 (1896). 4) F. Kohlrausch. Z. Physik. Chem. 33, 273 (1900). 5) Godwin. Z. Physik. Chem. 21, 1 (1896). 6) Wagner. Kolloid Z. 14, 149 (1914). 7) K. Jabłczyński. Roczniki Chem. 11, 254 i 805 (1931).
-



## Zatruwanie się platyny w elektrodzie wodorowej.

L'empoisonnement du platine dans les électrodes à hydrogène.

(Otrzymano 30.V.36).

Zjawisko zatruwania się platyny i innych metali znane jest oddawna w procesach katalitycznych. Döbereiner<sup>1)</sup> spostrzegł, że platyna „choruje” w procesie łączenia się tlenu z wodorem. Faraday<sup>2)</sup> stwierdził, że związki takie jak H<sub>2</sub>S, CS<sub>2</sub>, CO, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, PH<sub>3</sub> „wywierają dziwny wpływ” na blaszkę platynową podczas łączenia się tlenu z wodorem. Zatruwanie się katalizatorów ogranicza stosowanie ich w przemyśle w bardzo wielkiej ilości różnych reakcyj. Badania nad temi zjawiskami doprowadziły do podziału zatrucia na stałe i przemijające. Pierwsze zachodzi wtedy, kiedy działanie trucizny jest trwałe, do dalszego użytku trzeba katalizator regenerować; w drugim — aktywność katalizatora wraca po usunięciu trującej substancji. Bancroft<sup>3)</sup> ogłosił prace, dotyczące przemijającego zatrucia. Zatruciu trwałemu poświęcono wielką ilość prac. Między innymi Bredig<sup>4)</sup> stworzył analogję między enzymami a koloidalnymi metalami (enzymami nieorganicznymi), które w podobny sposób ulegają zatruciu. Jabłczyński<sup>5)</sup> opisał wpływ trucizn na katalityczne działanie platyny. Bodenstein i współpracownicy badali kinetykę reakcji gazowych w układach niejednorodnych. Stworzyli pogląd, że produkty reakcji adsorbują się na powierzchni katalizatora na błonkę kilkuwarstwową; miarą szybkości reakcji miała być dyfuzja gazów, reagujących przez tę błonkę<sup>6)</sup>. Langmuir<sup>8)</sup> udowodnił, że warstwa ta w większości przypadków jest jednocząsteczkowa i nie zależy od ciśnienia składników. Te poglądy nie pozwalały na wytłumaczenie zjawiska oraz różnej aktywności jednakowo zatrutego katalizatora w różnych reakcjach. Dopiero badania Taylora i jego teoria wyjaśniły te niejasności. Taylor<sup>7)</sup> postawił hipotezę o niejednorodnej powierzchni katalizatora; niektóre jej punkty mają większą zdolność adsorbcji, niż inne. Zatruwają się przedewszystkiem punkty najbardziej aktywne; reszta powierzchni posiada także pewną, o wiele już niższą zdolność adsorbowania. Potwierdzeniem są prace Pease'a<sup>9)</sup> nad łączeniem się wodoru z etylenem w obecności miedzi; okazało się, że ilości trucizny zbyt małe, aby pokryć całą powierzchnię katalizatora, sprowadzały jednak działanie miedzi do zera. Najbardziej wyczerpujące badania prowadził Maxted<sup>10)</sup>



nad adsorbcją bez trucizn i w ich obecności. Między innymi stwierdził, że zaadsorbowany przez pallad siarkowodor nie da się usunąć całkowicie nawet pod bardzo niskim ciśnieniem; z badań nad otrzymanymi produktami należałoby wnosić, że na powierzchni katalizatora pozostaje siarka. T a y l o r i B u r n s<sup>11)</sup> udowodnili, że do usunięcia tlenku węgla z czerni platynowej trzeba było spalać go w tlenie, a dopiero usuwać tlen wodorem. Według T a y l o r a katalizator o niejednorodnej powierzchni truje się stopniowo, w czasie; najpierw trucizna atakuje najbardziej aktywne miejsca. Dla małych ilości trucizn zatrucie może być proporcjonalne do stężenia; w dużych stężeniach trucizny — powierzchnia nasycy się. Zwiększenie temperatury powinno zmniejszać stopień zatrucia, ponieważ adsorbcja, specjalnie jeszcze na najbardziej aktywnych punktach, jest zjawiskiem egzotermicznym.

Metody badania zatrucia były różne; przeważnie przez badanie adsorbcji bezpośrednio, albo przez pomiar zdolności katalicznych. Mierzono także ciepło adsorbcji. Celem mojej pracy było badanie zatrucia przez zmiany potencjału elektrody platynowej, nasyconej wodorem (wodorowej). Z tą metodą nie spotkałam się w literaturze.

*Opis przyrządu.* Do pomiarów zatruc platyny służyło mi ogniwo, złożone z elektrody wodorowej systemu „Cambridge” oraz elektrody kalomelowej Ostwalda z 0,1 n KCl. Ciecz, łącząca elektrody, składała się z 0,1 n KCl + HCl, lub z czystego HCl — w różnych stężeniach. Napięcie ogniwa mierzyłam potencjometrem systemu Cambridge z dokładnością do 0,5 milliwolta. Elektrode platynową platynowałam w roztworze PtCl<sub>4</sub> (około 3%) z odrobiną octanu ołowiu prądem o napięciu 6 V. przez 45 sek; po przemyciu wodą nasycalam elektrodę (dla usunięcia resztek PtCl<sub>4</sub>) wodorem elektrolitycznym w roztworze 2 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (napięcie 6 V; czas 45 sek.). Tak przygotowaną elektrodę przechowywałam w wodzie. Po każdym pomiarze wkładałam elektrodę do ciepłej wody królewskiej, aby rozpuścić czern Pt i po przemyciu wodą znów świeżo platynowałam. Źródłem wodoru był przyrząd Hoffmanna, napełniony około 17%-ym kwasem fosforowym; wodór przepuszczałam przez alkaliczny roztwór KMnO<sub>4</sub>, dla usunięcia zanieczyszczeń. Szybkość przepływu H<sub>2</sub> przez elektrodę wynosiła stale około 4—5 pęcherzyków na sekundę.

*Przebieg pomiaru.* Świeżo platynowaną elektrodę zanurzałam do naczynka z cieczą, łączącą elektrody, i nasycalam wodorem z przyrządu Hoffmanna przez 20 minut do ustalenia się potencjału ogniwa. Następnie do naczynka dodawałam z biurety oznaczoną objętość roztworu takiego, jak ciecz łącząca, i zawierającego siarkowodor. Objętości wyliczano tak, by w naczynku znajdowało się razem 25 cm<sup>3</sup> cieczy. Stężenie siarkowodoru w roztworze w biurecie oznaczałam 0,01 n, roztworem Jodu; poczem przeliczałam je na ogólną objętość cieczy w naczynku. Roztwór H<sub>2</sub>S przygotowywałam poprzedniego dnia; świeżo przygotowany był przyczyną pewnych nierówności w pomiarze potencjału. Za punkt zerowy pomiaru brałam chwilę, kiedy zaczynałam wlewać roztwór trujący; od tego momentu odczytywałam co pewien czas zmiany potencjału.

Przed rozpoczęciem właściwych prób — upewniłam się, że 1) wodór z przyrządu Hoffmanna nie zawiera składników trujących; przepuszczany przez elektrodę w ciągu kilku godzin wodór nie zmieniał absolutnie jej potencjału i 2) dolewanie gazu łączącego, nie zawierającego H<sub>2</sub>S, do naczynka z elektrodą nie wpływało na zmianę



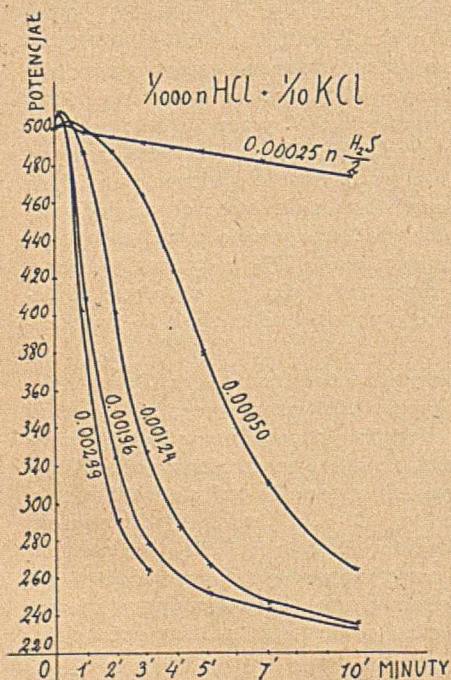
potencjału, ani nie powodowało jego wahań — o ile wylot biurety dotykał poziomu cieczy. Gdy wlewałam ciecz z biurety z pewnej odległości, tlen z powietrza dostawał się do elektrody wodorowej i wywoływał przejściowe zmiany potencjału.

Pewien wpływ na przebieg pomiaru miały: temperatura oraz szybkość przepuszczania  $H_2$  przez roztwór; przypuszczalnie  $H_2$  działał jak mieszadło, gdyż ze zwiększeniem szybkości przepływu wzrastała szybkość zatrucia. Ze względu na temperaturę i ciśnienie atmosferyczne każdą serję pomiarów przeprowadzałam jednego dnia z zachowaniem jak najbardziej jednakowych warunków pracy.

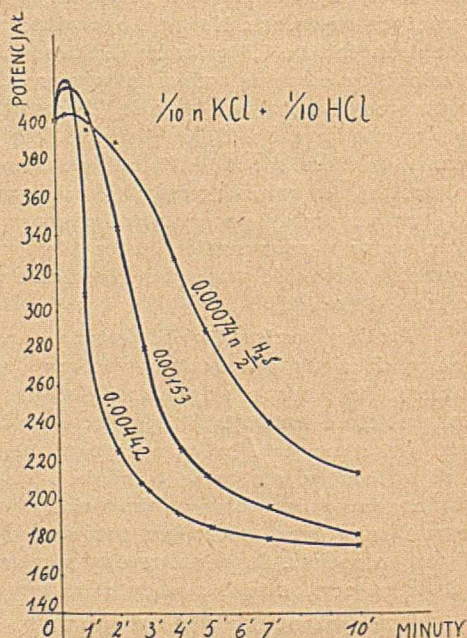
### Serja A. Wpływ stężenia $H_2S$ .

Roztwór, łączący elektrody, składał się z 0,1 n KCl + 0,001 n HCl. W miarę działania  $H_2S$  na platynę potencjał spadał, platyna się truiła. Przeszkodą w ściśle ilościowym zbadaniu przebiegu zatrucia było to, że wodór porywał cząsteczki  $H_2S$  i stężenie siarkowodoru w czasie dłuższych pomiarów ulegało zmianom; to też ograniczałam się do badania zjawiska w ciągu 10 minut.

Szybkość zatrutowania się zależy od stężenia  $H_2S$ . Siarkowodór o stężeniu  $0,00025\text{ n } \frac{H_2S}{2}$  działa bardzo powoli; ze wzrostem stężenia wpływ



WYKRES I. SERJA A.



WYKRES II. SERJA B.



$H_2S$  szybko się zwiększa (0,0005 i 0,00124); w stężeniu  $0,00299 n \frac{H_2S}{2}$  zatrucie następuje bardzo szybko. Przebieg krzywych (rys. 1) wskazuje na to, że zatrucie, bez względu na stężenie  $H_2S$ , zdąża do pewnego maksimum, minimum potencjału waha się w okolicy 160 mV. To potwierdza teorię Taylora o częściowym tylko pokrywaniu się powierzchni platyny przez substancję trującą.

*Serja B. Wpływ stężenia kwasu.*

W pracy swej Jabłczyński<sup>5)</sup> przekonał się, że zwiększenie stężenia kwasu zmniejsza zatrucie. Wykonałam serję pomiarów z roztworem łączącym: 0,1 n KCl + 0,1 HCl. Stężenie HCl przy platynie w tej serji było sto razy większe, niż w poprzedniej. Przebieg poszczególnych pomiarów ilustruje rys. 2. Z porównania serji A i B (patrz tabl. 1) wynika, że zwiększenie stężenia kwasu istotnie obniża szybkość trucia się elektrody. Dla serji A spadek miliwoltów dla stężeń  $0,00074 n \frac{H_2S}{2}$  i  $0,00153 n \frac{H_2S}{2}$  wyliczono z pomiarów drogą graficzną.

T a b l i c a 1.

Wpływ stężenia kwasu (porównanie wyników serji A i B).

$n \frac{H_2S}{2}$	S p a d e k m i l l i w o l t ó w					
	po 3 minutach		po 5 minutach		po 10 minutach	
	A	B	A	B	A	B
0,00074	95	38	205	108	255	184
0,00153	195	127	238	192	263	224

Można w serji B zauważyć, że zatrucie dla wszystkich stężeń  $H_2S$  także dąży do wspólnej granicy; minimum leży tak, jak w serji A, w okolicy 160 mV. Da się to zauważyć i w serji C.

*Serja C. Zatrutowanie się w roztworach w nieobecności KCl. (Tablica 2)*

W tej serji użyłam elektrody kalomelowej z 0,1 n HCl; roztworem łączącym był także 0,1 n HCl. Przez porównanie z serją B można było wywnioskować, czy obecność KCl w roztworze łączącym ma wpływ na przebieg zatrutowania się. Dla serji C spadek miliwoltów dla stężeń  $0,00074 n \frac{H_2S}{2}$  i  $0,00153 n \frac{H_2S}{2}$  wyliczono z pomiarów drogą graficzną. Samych pomiarów nie podaje.



T a b l i c a 2.

Wpływ obecności KCl na przebieg zatrucia (porównanie wyników seryj B i C).

$n \frac{H_2S}{2}$	S p a d e k m i l l i w o l t ó w					
	po 3 minutach		po 5 minutach		po 10 minutach	
	B	C	B	C	B	C
0,00074	38	26	108	86	184	181
0,00153	127	138	192	193	224	212

Tablica wskazuje, że dodatek KCl do roztworu łączącego nie wywiera dającego się zauważyć wpływu.

*Serja D. Okres pierwszych 30 sek. zatrucia się.*

We wszystkich pomiarach zauważyłam *charakterystyczny skok potencjału* w górę w ciągu pierwszych 15—30 sek. od chwili wiania roztworu  $H_2S$ ; potem dopiero następuje spadek, związany z zatruciem się elektrody przez  $H_2S$ . Skok jest tem wyższy, im większe jest stężenie siarkowodoru (tabl. 3). To maksimum potencjału wskazuje na istnienie dwóch procesów: jeden z nich (trucie) powoduje obniżenie zdolności elektrody wodorowej do wysyłania jonów do roztworu; drugi proces zwiększa tę zdolność. Dla wyjaśnienia tego zjawiska prowadzone są dalsze prace.

T a b l i c a 3.

Skok potencjału

$n \frac{H_2S}{2}$	Wzrost mV pomiędzy 0 i 15 sek.
0,00074	5
0,00153	15
0,00561	38
0,00979	46
0,01333	50

*Serja E. Odtruwanie elektrody.*

Ciekawem było stwierdzenie, czy  $H_2S$  jest tylko chwilowym depolarizatorem elektrody, czy też jest to zatrucie trwałe. Na innych drogach sprawa ta była już rozpatrywana<sup>10)</sup>.

Stosowałam rozmaite sposoby odtruwania:

1) Elektrode zatrutą w serji C siarkowodorem o stężeniu 0,00324 n  $\frac{H_2S}{2}$  przemyłam zaraz po ukończeniu pomiaru wodą destylowaną, na-



stępnie 0,1 n HCl; poczem włożyłam do 25 cm<sup>3</sup> 0,1 n HCl i nasycalam wodorem z przyrządu Hoffmanna. Potencjał ogniwa w pierwszej chwili wynosił — 79 mV; po 30 min. ustalił się na + 4 mV. Przed zatruciem potencjał tego samego ogniwa wynosił + 384 mV; nie ulegało przeto wątpliwości, że H<sub>2</sub>S rzeczywiście trwale zatrul elektrodę.

2) Elektrodę zatrutą przez H<sub>2</sub>S zanurzyłam do ciepłego stężonego H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; po przemyciu wodą — nasycalam ją wodorem w czystym roztworze łączącym. I w ten sposób nie udało się całkowicie odtruć elektrody.

W dalszych pracach \*) stwierdziłam, że także wodorem elektrolytycznym nie daje się całkowicie odtruć elektrody; natomiast nasycanie elektrody zatrutej najpierw tlenem atomowym (na anodzie), a następnie wodorem in statu nascendi (na katodzie) prowadzi do zupełnego odtrucenia elektrody.

*Serja F. Wpływ szybkości przepuszczania wodoru na szybkość zatrucia się elektrody.*

Wykonałam pomiary z elektrodą, nasyconą jak zwykle najpierw wodorem; poczem dodawałam roztworu H<sub>2</sub>S. W pomiarze pierwszym (Tabl. 4 a) proces zatrucia odbywał się w obecności przepływającego

T a b l i c a 4.

Wpływ przepuszczania H<sub>2</sub>.

$$\frac{H_2S}{2} = 0,00283 \text{ n i roztwór łączący: } 0,1 \text{ n KCl} + 0,1 \text{ n HCl; t.} = 18,5^\circ.$$

a		b	
około 3 pęcz. H <sub>2</sub> na 1''		dopływ H <sub>2</sub> wstrzymany	
t	potencjał ogniwa	t	potencjał ogniwa
0	408 mV	0	410 mV
15''	434 "	15''	434 "
1'	409 "	1'	434 "
2'	357,5 "	2'	434 "
3'	278 "	3'	431 "
4'	247 "	4'	426 "
5'	222 "	5'	418 "
zaczęto przepuszczać H <sub>2</sub> przez roztwór:			
		6'	392 "
		7'	353 "
		8'	308 "

\*) Współ z p. Chrostowskim.



roztworu. W drugim (tabl. 4 b) dopływ wodoru (po waniu  $H_2S$  został wstrzymany. Przedtem jednak musiałam zbadać, ile czasu elektroda, nasycona wodorem, zachowuje stałe napięcie od chwili przerwania dopływu wodoru; okazało się, że potencjał ogniwa nie ulegał zmianie w ciągu 40—50 minut; dolanie dalszych ilości płynu łączącego [0,1 n KCl + 0,1 n HCl] nie zmieniało napięcia.

Wpływ wodoru jest bardzo znaczny. Elektroda z *przerwanym dopływem  $H_2$*  zatrzymywała się *niezwykle powoli*; z chwilą puszczenia wodoru zatrzymanie się zaczęło postępować szybko. Podczas innych pomiarów także spostrzegłam, że przyśpieszenie strumienia  $H_2$  zwiększa natychmiast szybkość zatrzymywania się. Powodem jest mieszanie cieczy przez pęcherzyki  $H_2$  i przez to szybsza dyfuzja  $H_2S$  do powierzchni platyny.

Warszawa, Uniwersytet J. P.

Zakł. Chemji Nieorg.

---

### S u m m a r y.

The hydrogen electrode is poisoned by hydrogen sulphide present even in very low concentrations. The velocity of poisoning increases with the concentration of  $H_2S$  and decreases with growing concentration of acid. The electrode approaches a limit of poisoning when the value of about 160 mV for the potential is reached. The poisoning is permanent and cannot be removed neither by hydrogen nor by conc. sulphuric acid; only the treatment with atomic oxygen followed by a treatment with atomic hydrogen can regenerate the electrode. In the first moment after the addition of  $H_2S$  solution a characteristic sudden change in the value of the potential can be observed depending on the concentration of  $H_2S$ .

---

### P R Z Y P I S Y:

- 1) D ö b e r e i n e r Schelggers J. Chem. Phys. 34, 91 (1822); 38, 321 (1823).
  - 2) Faraday Exp. Researches in electricity 1, 165. 1849,
  - 3) B a n c r o f t. J. Phys. Chem. 21, 767 (1917). First and second reports, Committee of contact Catalysis, 1922, 1923.
  - 4) B r e d i g Z. Phys. Chem. 31, 258 (1899); 37, 323 (1901). Ber. 37, 798 (1904). Z. Elektrochem. 14, 51 (1906).
  - 5) K. J a b ł c z y Ń s k i. Rozpr. Akad. Umiej. Kraków. 1908, str. 620.
  - 6) M. B o d e n s t e i n i współpr. Z. Phys. Chem. 60, 1 (1907).
  - 7) T a y l o r, Proc. Royal. Soc. A. 108, 105 (1925).
  - 8) L a n g m u i r, J. Am. Chem. Soc. 38, 2286 (1916).
  - 9) P e a s e J. Am. Chem. Soc. 45, 1196, 2235 (1923), 47, 1235 (1925).
  - 10) E. B. M a x t e d. J. Chem. Soc. Lond. 2203 (1931).
  - 11) T a y l o r i B u r n s. J. Am. Chem. Soc. 43, 1283 (1921).
-



## O otrzymaniu kwasu podfosforowego z $\text{PCl}_3$ .

La préparation de l'acide hypophosphorique en partant du  $\text{PCl}_3$ .

(Otrzymano 29.V.36).

W poprzedniej mojej pracy<sup>1)</sup> dowiedziałam, że po utlenieniu produktów hydrolizy  $\text{P}_2\text{J}_4$  w środowisku alkalicznym zapomocą  $\text{H}_2\text{O}_2$  znaleźć można w otrzymanej mieszaninie do 25% P w postaci kwasu podfosforowego —  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ . W związku z tem postanowiłam spróbować, czy z trójhaleidków fosforu również przez utlenienie produktów ich hydrolizy nie dałoby się otrzymać kwasu podfosforowego. Przekonałam się na tróchlorku fosforu, że tak jest istotnie.

Co się tyczy  $\text{PCl}_3$ , to B. B l a s e r<sup>2)</sup>, hydrolizując go w środowisku  $p_{\text{H}} \approx 6 - 7$ , otrzymał obok kwasu fosforowego jeszcze drugi kwas, nazwany przez autora „nowym kwasem“, który, w przeciwieństwie do kwasu fosforowego, nie utlenia się w tem środowisku jodem. B l a s e r przez odpowiednio ostrożne hydrolizowanie  $\text{PCl}_3$ , mianowicie w środowisku  $p_{\text{H}} = 6,3$  (mieszanina buforowa  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NaH}_2\text{PO}_4$ ), otrzymał do 75% tego „nowego kwasu“.

Ja przeprowadzałam hydrolizę w podobnych warunkach, jak to czynił B. B l a s e r, gdy jako mieszaniny buforowej używał  $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{CH}_3\text{COOH}$ , a mianowicie: 33,7 g  $\text{CH}_3\text{COONa}$  rozpuszczałam w 140  $\text{cm}^3$  wody i dodawałam 20  $\text{cm}^2$  1 n  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . ( $p_{\text{H}} \approx 5,7$ ). Roztwór umieszczałam w wodzie z lodem. Za każdym razem do takiego roztworu wkraplałam b. powoli, ciągle mieszając, 1 g  $\text{PCl}_3$ .  $\text{PCl}_3$ , użyty do reakcji, pochodził z firmy Mercka i wrzał 75,5° — 76,2° (1 atm.). Po wkropleniu  $\text{PCl}_3$  dodawałam jeszcze 3 g  $\text{NaHCO}_3$ , rozbełtanego w wodzie. Do takiego roztworu wlewałam odrazu 90  $\text{cm}^3$  ok. 0,1 n roztworu jodu, co wynosi ok. 60% ilości potrzebnej do całkowitego utlenienia  $\text{P}^{+\text{III}}$  na  $\text{P}^{+\text{V}}$ . Roztwór pozostawiałam do dnia następnego. Nazajutrz odpędzałam nadmiar jodu (który nie wszedł w reakcję) przez ogrzewanie na łaźni wodnej, co trwało zwykle ok. 20 min. Roztwór neutralizowałam wobec fenoloftaleiny 2 n  $\text{NaOH}$  (zużywałam na to ok. 13  $\text{cm}^3$  2 n  $\text{NaOH}$ ), poczem dodawałam 5 g  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , rozpuszczonego na gorąco w 60  $\text{cm}^3$  wody. W sumie miałam przeto ok. 300  $\text{cm}^3$  roztworu.

Strącony osad soli barowych mógł zawierać tylko fosforan i podfosforan baru, ale nie fosforyn. Mianowicie, według A. I t a l i e n e r<sup>3)</sup>,



w 100 cm<sup>3</sup> roztworu jest rozpuszczonych 0,6270 g BaHPO<sub>3</sub>, a więc w 300 cm<sup>3</sup> byłoby odpowiednio 1,88 g BaHPO<sub>3</sub>. Tymczasem 1 g PCI<sub>3</sub> po całkowitem przekształceniu na fosforyn — dałby tylko 1,58 g BaHPO<sub>3</sub>. A ponieważ zaszło częściowe utlenienie jodem, więc ilość fosforynu baru była w mym roztworze jeszcze mniejsza, co właśnie wyklucza jego strącenie się. Ciecz z nad osadu dekantowałam, osad przemywałam przez dekantację jeszcze 300 cm<sup>3</sup> wody; potem rozpuszczałam go w ok. 7 cm<sup>3</sup> 2n HNO<sub>3</sub>, strącałam powtórnie przez zadanie 2 n NaOH do reakcji alkalicznej i znów przemywałam osad przez dekantację. Mimo tych ostrożności osad soli barowych zawierał jeszcze b. niewielką ilość chlorków, jakkolwiek w przesączu obecności chlorowców nie mogłam już stwierdzić.

Sole barowe rozpuszczałam w ok. 10 cm<sup>3</sup> 2n HNO<sub>3</sub> i po rozcieńczeniu wodą dodawałam ok. 13 cm<sup>3</sup> 2n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Odsączałam od strąconego osadu BaSO<sub>4</sub>, przesącz zaś zbierałam do kolby miarowej na 500 cm<sup>3</sup>. Z tego roztworu brałam 100 cm<sup>3</sup> do oznaczenia ogólnej ilości fosforu, zawartej w solach barowych.

Oto rezultaty poszczególnych doświadczeń:

Ilość cm <sup>3</sup> cieczy	Ilość g Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	% PCI <sub>3</sub> przeksz. w sole barowe
100	0,0986	60,84
100	0,1018	62,84
100	0,0860	53,06
100	0,0891	56,21
100	0,0916	60,00
100	0,1000	65,50

Pozostałe 400 cm<sup>3</sup> roztworu po zneutralizowaniu wobec fenoloftaleiny zakwaszałam 25 cm<sup>3</sup> 10% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> lub 25 cm<sup>3</sup> 50% HCOOH i dodawałam 4 g AgNO<sub>3</sub>, rozpuszczonego w niewielkiej ilości wody. W tych warunkach, jak to już ogłosił Z. Wolf i W. Jung<sup>4)</sup>, azotan srebra nie strąca ortofosforanu srebra, lecz podfosforan — Ag<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. W moich doświadczeniach za każdym razem strącał się biały osad, przechodzący powoli w cielisty. W razie użycia HCOOH zdradzał on tendencję do ciemnienia. Osad ten przepłókiwałam starannie wodą do zaniku reakcji na Ag<sup>+</sup>. Wreszcie rozpuszczałam go na gorąco w 20 cm<sup>3</sup> 2n HNO<sub>3</sub> i odsączałam od bardzo niewielkiej ilości nierozpuszczalnego chlorku srebra. Wskutek ogrzewania z 2n HNO<sub>3</sub> obecny w roztworze H<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>6</sub> ulegał częściowo hydrolizie na H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub> i na H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Nie mogłam przeto strącić ilościowo z powrotem Ag<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Pozostawało mi jedynie oznaczyć srebro jako AgCl i fosfor po odsączeniu AgCl i utlenieniu wodą królewską — jako Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, aby obliczyć stosunek P : Ag.

Oto wyniki analiz:

Ilość g AgCl z soli	Ilość g Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Stosunek P : Ag
0,2883	0,1130	1 : 1,982
0,2874	0,1133	1 : 1,971







gdyż w tych warunkach podfosforany utleniają się ilościowo całkowicie na pirofosforany, jak to udowodnili przedtem B. Blaser i P. Halpern<sup>5)</sup>.

Zbimeryzowanie  $H_3PO_3$  na nieznaną dotąd  $H_6P_2O_6$  i następnie utlenienie tą drogą na  $H_4P_2O_6$  wydaje się mniej prawdopodobne.

Pracuję w dalszym ciągu nad otrzymaniem kwasu podfosforowego z  $PBr_3$  i  $PJ_3$ .

### *Streszczenie.*

W pracy powyższej został po raz pierwszy otrzymany kwas podfosforowy ze związków fosforu trójwartego, a mianowicie przez utlenienie produktów hydrolizy  $PCl_3$  jodem w środowisku  $p_H \approx 5,7$ .

Warszawa, Politechnika  
Zakład Chemii Nieorganicznej.

### *Résumé.*

La préparation de l'acide hypophosphorique ( $H_4P_2O_6$ ) par la voie chimique n'était possible jusqu'à présent qu'en prenant le phosphore comme substance initiale. Le  $H_4P_2O_6$  fut obtenu pour la première fois en partant du  $P_2J_4$  par l'auteur de la présente. Depuis, l'auteur a cherché à préparer cet acide par hydrolyse du  $PCl_3$  en passant par l'acide phosphoreux ( $H_3PO_3$ ).

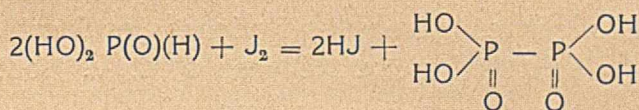
Rappelons, que le  $H_3PO_3$  se trouve aussi parmi les produits de l'hydrolyse du  $P_2J_4$ , et qu'il a été prouvé avec toute certitude, que la formule de l'acide hypophosphorique correspond à  $H_4P_2O_6$  et non à  $H_2PO_3$ . L'union génétique de  $H_3PO_3$  avec l'acide  $H_4P_2O_6$  serait éclaircie s'il était possible de l'obtenir par oxydation du  $H_3PO_3$ ; cependant on ne réussissait à obtenir comme produit de cette oxydation que du  $H_3PO_4$ . La quantité d'acide phosphoreux, préparé en partant du  $PCl_3$ , susceptible de subir l'oxydation dépend de sa fraîche préparation, et du  $p_H$  de l'ambiance. M. B. Blaser en étudiant l'oxydation des produits de l'hydrolyse du  $PCl_3$  par l'iode, donc du  $H_3PO_3$ , a constaté que leur grande partie, jusqu'à 75%, ne subit pas l'oxydation.

En poursuivant ses recherches sur la formation de  $H_4P_2O_6$  par hydrolyse du  $P_2J_4$ , l'auteur a oxydé avec de l'iode dans une ambiance à  $p_H \approx 5,7$  l'acide phosphoreux tout fraîchement préparé en partant du  $PCl_3$ . Cette oxydation a donné sous forme de  $H_4P_2O_6$  environ 10% de phosphore mis en réaction comme  $PCl_3$ , ce qui a été constaté par l'analyse des produits de la réaction et les propriétés de l'hypophosphate

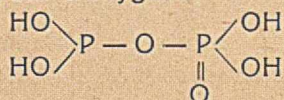


d'argent obtenu. On pourrait en déduire que le  $H_4P_2O_6$  peut être formé en partie du  $H_3PO_3$ , lequel à son tour est un des produits de l'hydrolyse du  $P_2J_4$ .

D'après la supposition de M. T. Miłobędzki, basée sur les résultats des travaux sur la tautomerie de l'acide phosphoreux, exécutés avec ses collaborateurs et confirmés par O. Stelling, le  $H_4P_2O_6$  obtenu par l'auteur provient de la forme tautomérique  $(HO)_2P(O)(H)$  de cet acide:



Cette nouvelle synthèse de  $H_4P_2O_6$  prouve, qu'à  $p_H \approx 5,7$  a lieu la formation de l'isomère de l'acide hypophosphorique dans lequel les deux atomes de phosphore sont reliés directement l'un à l'autre. La modification isomérique de  $H_4P_2O_6$  qui se forme à  $p_H \approx 8$  possède ses atomes de P reliés par un pont d'oxygène:



car dans ces conditions, les hypophosphates obtenus s'oxydent quantitativement en pyrophosphates, comme l'ont démontré M. M. B. Blaser et P. Halpern.

La bimérisation de  $H_3PO_3$  en  $H_6P_2O_6$ , jusqu'à présent inconnue, suivie d'oxydation en  $H_4P_2O_6$  semble moins probable comme mécanisme de formation du  $H_4P_2O_6$ .

Warszawa. Ecole Polytechnique.  
Institut de Chimie Minérale.

#### P R Z Y P I S Y :

- 1) J. H. Koliłowska. Roczniki Chem. 15, 29 (1935), Chem. Zentr. 1936 I 1828.
- 2) B. Blaser. Ber. 68, 1670 (1935). 3) A. Italiener. (Freiburg i., Br. 1917)
- 4) Z. Wolf i W. Jüng. Z. anorg. allgem. Chem. 201, 347 (1931). 5) B. Blaser i P. Halpern. Z. anorg. allgem. Chem. 215, 33 (1933). 6) A. Sängler. Lieb. Ann. 232, 14 (1886). 7) T. Miłobędzki i A. Sachnowski. Chem. Polski. 15, 48 (1917); I M. Szwejkowska. Ibidem 15, 56; I T. Knollówna. Ibidem 15, 81. T. Miłobędzki. Ibidem 15, 93. Referaty w Chem. Zentr. 1918 I 911—915 I 993; M. Janczak. Roczniki Chem. 4, 180 (1924). Chem. Zentr. 1926 II 2889; Roczniki Chem. 6, 774 (1926). Chem. Zentr. 1927 I 2980.

Również O. Stelling. Z. physik. Chem. 117, 194 (1925).



# O wodorotlenkach żelazowych, żelazinach srebra i żelazinach żelazawych. Odpowiedź p. V. Rodtowi.

Quelques notes sur les hydroxydes ferriques, les ferrites d'argent et les ferrites ferreux. Réponse à M. V. Rodt.

(Otrzymano 5.V.1936).

W czasopiśmie *Mitteilungen der deutschen Materialprüfungsanstalten* pan V. Rodt<sup>1)</sup> ogłosił w grudniu 1933 r pracę p. t.: „Zur Einwirkung des braunen hydratischen Eisenoxydes ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq}$ ) und des gelben Eisen oxydhydrates ( $\text{Fe} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ ) auf einige Metallhydroxyde in alkalischer Lösung“, w której między innymi zajmuje się utlenianiem wodorotlenku żelazowego, żelazinami żelazawymi oraz po raz pierwszy, jako stojący poza naszą pracownią, syntezą żelazinów srebra<sup>2)</sup>). Wspomniany autor stawia przy tej sposobności naszej pracy pewne zarzuty, które wynikają z niedostatecznej znajomości materiału, niewłaściwej interpretacji wyników, a nawet zniekształcenia niektórych faktów, co oczywiście, wymaga jasnej odpowiedzi i należytego sprostowania. Z przyczyn odemnie niezależnych redakcja czasopisma „*Mitteilungen...*“ odmówiła opublikowania mojej repliki, którą, dzięki uprzejmości Redakcji *Roczników Chemji*, podaje dopiero dziś na łamach tego czasopisma.

1. Co do zniekształcenia niektórych faktów przez p. V. Rodta, sprawa przedstawia się następująco: W tekście, na str. 50 swej pracy autor pisze o żelazinach srebra, otrzymanych z brunatnego ortowodorotlenku żelazowego: „Mamy więc i w tym przypadku do czynienia ze związkami o zmiennym składzie chemicznym, jakkolwiek nie w tej mierze zmiennym, jak u związków magnezu (żelazinów magnezu)...“. Natomiast w streszczeniu wyników twierdzi odwrotnie, że „brunatny wodorotlenek żelazowy ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq}$ ) w alkalicznym środowisku *nie* tworzy związków z tlenkiem sodu oraz z tlenkiem srebra. Z magnezu i wspomnianego wodorotlenku żelazowego powstają w amonjalkalnym roztworze połączenia o zmiennym składzie...“. Skutkiem fałszywie w streszczeniu podanych faktów, referent *Zentralblattu*, korzystając widocznie z owego streszczenia, zreferował, że brunatny wodorotlenek żelazowy srebra *nie* wiąże<sup>3)</sup>.

2. Mimo tych zaprzeczeń p. V. Rodt uzyskał z brunatnego wodorotlenku żelazowego kilkakrotnie żelazin srebra o składzie chemicznym



$\text{Ag}_2\text{O}:\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1:1,17$ . W związku z tem trudno zrozumieć, dlaczego innemu żelaziniowi srebra, mianowicie otrzymanemu z pewnego żółtego metawodorotlenku żelazowego, wspomniany autor przypisuje wzór  $\text{AgFeO}_2$ , a odnośnemu metawodorotlenkowi wzór  $\text{O} = \text{Fe} - \text{OH}$ , mimo że analiza tegoż żelazinu wykazała według p. V. Rodta stosunek  $\text{Ag}_2\text{O}:\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1:1,12$ , a więc praktycznie nie lepszy, aniżeli dla żelazinów srebra z brunatnego ortowodorotlenku żelazowego. A jednak p. V. Rodt nie uznaje ortowodorotlenku żelazowego za *wodorotlenek*, lecz uważa go niesłusznie za uwodniony tlenek.

3. Zdaniem p. Rodta punkt izoelektryczny  $\gamma\text{-FeOOH}$  oraz nadana temu wodorotlenkowi nazwa „kwas żelazawy“ jest niewłaściwa, gdyż rzekomo nie tworzy żelazinu sodu. Otóż  $\gamma\text{-FeOOH}$  tworzy różne żelaziny, np. żelazin żelazawy<sup>4)</sup>, srebra<sup>5)</sup>, a pod wpływem wrzącego, stężonego  $\text{NaOH}$  również i (biały) żelazin sodu<sup>6)</sup>, a więc nazwa „kwas żelazawy“,<sup>4)</sup> o charakterze pseudokwasu<sup>7)</sup> istotnie ma realne podstawy. Co się zaś tyczy punktu izoelektrycznego  $\gamma\text{-FeOOH}$ <sup>8)</sup>, i istnienia tego punktu przy  $p_{\text{H}} = 5,2$ , to fakt ten został potwierdzony przez C. Cariusa<sup>9)</sup> na drodze elektrochemicznej. Oznaczenie punktu izoelektrycznego naszą metodą polegało na tem, że wytrącany w różnym stężeniu jonów wodorowych  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  utleniał się na powietrzu zupełnie, o ile wytrącany był w  $p_{\text{H}} \leq 5,2$ , a niezupełnie, gdy  $p_{\text{H}}$  wynosiło  $> 5,2$ , przyczem powstawały ciemnobarwne a nawet czarne żelaziny żelazawe<sup>8)</sup>. Wynika stąd, że żelaziny specjalnie łatwo tworzyć się muszą w środowisku alkalicznem, gdyż wówczas kwas żelazawy jest ujemnie naładowany i zdolny wiązać np. katjon dwuwartościowego żelaza<sup>4)</sup>. Nie mogę zrozumieć, dlaczego p. V. Rodt twierdzi, że fakt ten się sprzeciwia naszym poglądom, odnoszącym się do punktu izoelektrycznego  $\gamma\text{-FeOOH}$  oraz do sprawy utleniania się  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . P. V. Rodt posuwa się nawet jeszcze dalej i uważa, że utlenianie się  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  tlenem powietrza jest wogóle niezależne od stężenia jonów  $\text{H}^+$  roztworu, „lecz tylko od sposobu i mocy działania powietrza“, a to z tego powodu, że np. małe ilości  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  mogą ulec całkowitemu utlenieniu nawet w środowisku amonjalkalnym. Otóż w związku z tem należy zaznaczyć, że utlenianie się  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  jest zjawiskiem bardzo złożonem, mogącem przebiegać wolno lub prędko, a utlenienie  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  może być zupełne lub niezupełne i wreszcie wykazać wybitną zależność od stężenia jonów  $\text{H}^+$  środowiska. Wszystkie te okoliczności należy wziąć każdorazowo pod uwagę dla interpretacji odnośnych zjawisk, czego p. V. Rodt nie czyni. Na podstawie wspólnie z Z. Ernstem przeprowadzonych doświadczeń sprawa przedstawia się następująco: drobne ilości (zawiesina)  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  ulegają w środowisku amonjalkalnym ługu macierzystego całkowitemu utlenieniu, jeśli rozpuszczona w tej samej objętości ługu macierzystego zawartość tlenu powietrza stanowi wyraźny nadmiar, co



najskuteczniej i najpewniej osiągamy przez silne wstrząsanie mieszaniny reagującej. W ten sposób potrafiliśmy jeszcze zupełnie utlenić w 20° wodorotlenek żelazawy w ilości (a), odpowiadającej 0,59 g  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  w 200  $\text{cm}^3$  ługu macierzystego, którego alkaliczność nad wytrąconym  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  wynosiła 0,7 n  $\text{NH}_3$ . Większe (b) ilości  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  (z 3 g  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  w 200  $\text{cm}^3$  ługu macierzystego; 0,7 n  $\text{NH}_3$ ) nie dają się utleniać całkowicie mimo bardzo silnego wstrząsania lub też działaniem silnego strumienia powietrza, lecz przechodzą w czarny żelazin żelazawy. Również i mniejsze (a) ilości  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  mogą się zamienić w żelazin żelazawy, o ile pozostawia się mieszaninę reagującą w 20° w spokoju na dłuższy okres czasu (c). W przypadku (b) (duży nadmiar  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ) po początkowo wielkiej szybkości reakcji utlenienia zawartość tlenu w ługu macierzystym obniża się po pewnym czasie wybitnie, a to z powodu niemożności dostarczania tlenu w odpowiedniej ilości i w odpowiednim tempie z zewnątrz, wskutek czego szybkość reakcji utleniania  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  maleje. W przypadku jednak małej szybkości reakcji utleniającej (przypadki b i c) zyskuje nad nią przewagę szybkość reakcji tworzenia się żelazinu żelazawego. Powstający w powyższych warunkach żelazin żelazawy nie tworzy się jednak, jeśli utleniać  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  w ilości (b) w ługu macierzystym o  $p_{\text{H}} \leq 5$ . Tak samo następuje zupełne utlenianie wspomnianej ilości (b)  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , gdy przepuszczany silny strumień powietrza potrafi w trakcie utleniania prędko usunąć z ługu macierzystego amonjak, oczywiście o ile początkowa jego koncentracja nie była zbyt wysoka, np. 0,1 n  $\text{NH}_3$ . Nie ulega zatem wątpliwości, że badany układ jest zależny od  $p_{\text{H}}$  środowiska, w którym odbywa się utlenianie  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . Najwyraźniej zależność ta zaznacza się w czasie powolnego utleniania się  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  na powietrzu; przytem może powstawać, jak już zaznaczyłem wyżej,  $\gamma$ - $\text{FeOOH}$  o punkcie izoelektrycznym  $p_{\text{H}} = 5,2$ .

Powstające na skutek prędkiego utleniania się wodorotlenku żelazawego żółte metawodorotlenki żelazowe, jakkolwiek podobne do  $\gamma$ - $\text{FeOOH}$ , nie są jednak z nim identyczne, będąc zbliżone swą strukturą rentgenowską do getytu <sup>7) 10)</sup>.

Poznań. Uniwersytet.  
Zakład Chemji Nieorganicznej.

### Zusammenfassung.

In einer unter dem eingangs genannten Titel in den Mitteilungen der deutschen Materialprüfungsanstalten veröffentlichten Abhandlung befasst sich V. Rodt<sup>1)</sup> mit den Ergebnissen unserer Arbeiten, die er einer eingehenden Kritik unterzieht. Diese Kritik gründet sich jedoch auf einer nicht genügenden Kenntnis des betr. Arbeitsgebietes und einer



falschen Auswertung der Resultate. In gewissen Fällen sind sogar die Tatsachen entstellt worden.

1. Eine Entstellung der Tatsachen liegt vor, wenn V. Rodt betr. der aus dem braunen amorphen Orthoferrihydroxyd erhaltenen Silberferrite<sup>2)</sup> auf S. 50 seiner Abhandlung schreibt: „Es handelt sich demnach auch hier wie bei den Magnesiaverbindungen, wenn auch in nicht so starkem Masse, um Verbindungen von variabler Zusammensetzung“. In der Zusammenfassung seiner Resultate jedoch wird gerade das Gegenteil behauptet: „Das braune hydratische Eisen(III)oxyd ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot aq$ ) geht mit Natriumoxyd und Silberoxyd in alkalischer Flüssigkeit *keine* Verbindungen ein. Mit Magnesia in ammoniakalischer Flüssigkeit bildet es Verbindungen von variabler Zusammensetzung...“. Infolge des falschen Tatsachenbestandes in der Zusammenfassung hat der Referent des Chemischen Zentralblattes berichtet, dass das braune Orthohydroxyd kein Silberferrit bildet<sup>3)</sup>.

2. Trotzdem hat V. Rodt mehrfach ein Silberferrit von der Zusammensetzung  $\text{Ag}_2\text{O} : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 1 : 1,17$  aus dem Orthohydroxyd erhalten. Warum aber letzteres als ein hydratisches Eisenoxyd und nicht als Hydroxyd angesehen wird, bleibt unverständlich, umso mehr, als das aus einem gelben Metahydroxyd hergestellte Silberferrit  $1 : 1,12$ , dessen Zusammensetzung also kaum besser ist als diejenige des obigen Silberferrits  $1 : 1,17$ , dennoch dem genannten Verfasser die Veranlassung gab, dem gelben Metahydroxyd die Struktur  $\text{O} = \text{Fe} - \text{OH}$  und dem entsprechenden Silberferrit die Formel  $\text{O} = \text{Fe} - \text{OAg}$  zuzuschreiben.

3. Nach der Ansicht V. Rodt's ist die von uns eingeführte Bezeichnung „eisenige Säure“ für das  $\gamma\text{-FeOOH}$ <sup>4)</sup> sowie die Bedeutung ihres isoelektrischen Punktes bei  $p_{\text{H}} = 5,2$ <sup>1)</sup> unverständlich, da das  $\gamma\text{-FeOOH}$  angeblich kein Natriumferrit bildet. Diese Behauptung beruht auf einem Irrtum. Das  $\gamma\text{-FeOOH}$  bildet ein Ferroferrit<sup>4)</sup>, ein Silberferrit<sup>5)</sup> und beim Auflösen in kochender  $18\text{ n NaOH}$  weisses Natriumferrit<sup>6)</sup> Was die Lage des isoelektrischen Punktes anbelangt, so ist dieselbe durch Oxydationsversuche des  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  auf elektrochemischem Wege von C. Carius<sup>9)</sup> bestätigt worden. Es ist klar, dass demzufolge Ferritbildung besonders leicht im alkalischen Medium eintreten muss<sup>4)</sup>, und es ist unverständlich, warum V. Rodt der Meinung ist, dass diese Tatsache mit unserer Auffassung betr. isoelektrischen Punktes und betr. Oxydation des  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  im Widerspruch steht. V. Rodt geht sogar soweit, dass er die Oxydation des  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  als völlig unabhängig von der  $\text{H}^+$ -Konzentration des Milieus betrachtet. „Nur die Art und Stärke der Lufteinwirkung ist dabei massgebend“. Demgegenüber muss betont werden, dass die Oxydation des  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  ein komplizierter Vorgang ist, der schnell oder langsam, vollständig oder unvollständig



verlaufen und auch ganz ausserordentlich von der  $H^+$ -Konzentration des Mediums abhängen kann. Ist gegenüber der  $Fe(OH)_2$ -Menge der gelöste Sauerstoff im Überschuss vorhanden, was man durch kräftiges Schütteln oder starken Luftstrom erreicht, so oxydiert das  $Fe(OH)_2$  vollständig auch im ammoniakalischen Milieu. Grosse Mengen  $Fe(OH)_2$  oxydieren jedoch unter gleichen Versuchsbedingungen nicht vollständig, sondern gehen in schwarzes Ferroferrit über, da nach anfänglich grosser Oxydationsgeschwindigkeit dieselbe bald abnimmt, weil der Luftsauerstoff von aussen nicht in entsprechender Menge und schnell genug nachgeliefert wird und demgegenüber die Ferroferritreaktion die Oberhand gewinnt. Das erwähnte Ferroferrit entsteht jedoch nicht, falls das  $p_H$  des Milieus  $\leq 5$  beträgt. Die Oxydation des  $Fe(OH)_2$  ist also ganz gewiss von der  $H^+$ -Konzentration abhängig. Besonders deutlich zeigt sich diese Abhängigkeit bei der langsamen Luftoxydation des  $Fe(OH)_2$ , wobei das  $\gamma$ - $FeOOH$  mit dem isoelektrischen Punkt bei  $p_H = 5,2$  auffindbar ist<sup>8)</sup>. Die bei der schnellen Oxydation des  $Fe(OH)_2$  entstehenden gelben Metahydroxyde sind, obwohl ähnlich, mit dem  $\gamma$ - $FeOOH$  nicht identisch, sondern mit dem Goethit gittermässig verwandt<sup>7) 10)</sup>. Nähere Einzelheiten, die sich z. T. auf gemeinsam mit Z. Ernst ausgeführte Versuche beziehen, sind im Text zu finden.

Die Veröffentlichung meiner Antwort in den Mitteilungen der deutschen Materialprüfungsanstalten wurde von der Redaktion der genannten Zeitschrift abgelehnt.

Poznań.

Institut f. anorganische Chemie der Universität.

### P R Z Y P I S Y .

- 1) V. Rodt, Mitt. deutsch. Materialprüfungsanstalten, Sonderheft XXII, 49—56 (1933). 2) A. Krause i K. Pilawski, Z. anorg. allgem. Chem. 197, 301 (1931). 3) V. Rodt, Chem. Zentralbl. I, 1793 (1934). 4) A. Krause i J. Tułeckci, Z. anorg. allgem. Chem. 195, 228 (1931); O. Baudisch i L. A. Welo, Active Iron, Chem. Rev. 15, 50 (1934). 5) Por. 2) oraz A. Krause, Kolloid-Z. 72, 18 (1935). 6) F. Haber, Z. Elektrochem. 7, 215, 724 (1901); A. Krause, H. Łakościukówna i J. Cichowski, Roczniki Chem. 13, 264 (1933); Z. anorg. allgem. Chem. 208, 286 (1932); R. Scholder, Angew. Chem. 48, 712 (1935). 7) A. Krause, K. Moroniówna i E. Przybylski, Z. anorg. allgem. Chem. 219, 203 (1934). 8) A. Krause, Z. anorg. allgem. Chem. 174, 145 (1928). 9) C. Carius, Z. anorg. allgem. Chem. 197, 254 (1931). 10) A. Krause i A. Lewandowski, Z. anorg. allgem. Chem. 205, 328 (1932).



# Wydawnictwa Polskiego Towarzystwa Chemicznego.

## CZASOPISMA:

ROCZNIKI CHEMJI — dwumiesięcznik.

Prenumerata roczna zł. 22.50; cena zeszytu pojedynczego zł. 3.75.

ROCZNIKI CHEMJI. Tomy I—XV (1921—1935), po 9 zeszytów rocznie,

Pojedyncze tomy: I—V po 3 zł., VI—X po 5 zł., XI—XIII po 8 zł.,

XIV—10 zł., Komplet t. I—XIV — 65 zł. (bez oprawy). Oprawa—po

4 zł. za tom.

PRZEMYSŁ CHEMICZNY — miesięcznik.

Prenumerata roczna zł. 36.—; półrocznie zł. 20.—.

## WYDAWNICTWA KSIĄŻKOWE:

JAN ZAWIDZKI †, *Kinetyka Chemiczna*, wyd. Komitetu Uczczenia pamięci prof. J. Zawidzkiego, Warszawa, 1931, str. VIII+254 zł. 4.—

STANISŁAW PLEŚNIEWICZ, *Klasyfikacja pierwiastków chemicznych w świetle rozwoju nauki o pierwiastkach*, Warszawa 1931, str. 168. . . . . zł. 6.—, dla czł. zł. 5.—, dla studentów zł. 2.50

STEFAN OTOLSKI, *Związki inozytofosforowe*, Warszawa 1931, str. 82 . . . . . zł. 3.50

ANTONI KORCZYŃSKI †, *Preparatyka organiczna. Metody utleniania i dehydrogenacji w chemii organicznej*. Poznań 1930, str. XXIV + 173 . . . . . zł. 4.—

ADOLF LEPAPE, *Nieciągłość i jedność materji. Obecny stan nauki o atomach i ich budowie*. Warszawa 1922, str. 98 . . . . . zł. 1.50

LUDWIK SZPERL, *Początki i rozwój analizy elementarnej*. Warszawa 1931, str. 14 . . . . . zł. —.50

JAN ZAWIDZKI †, *Instrukcja dla piszących referaty z prac chemicznych*. Warszawa 1923, str. 8 . . . . . zł. —.30

\* \* \* Unja Międz. Chemji Czystej i Stosowanej. I. Symbole fizyczno-chemiczne. II. Skróty bibliograficzne. Warszawa 1920, str. 20 . . . . . zł. —.50

Wydawnictwa P. T. Ch. nabywać można w Sekretarjacie, Warszawa, Politechnika, Polna 3, Polskie Towarzystwo Chemiczne w godz. od 10-ej do 15-ej. (Tel. 8-39-40).

Sekretarjat Polskiego Towarzystwa Chemicznego zwraca się z apelem do tych PP. Członków Towarzystwa, którym nie zależy na posiadaniu kompletu ROCZNIKÓW CHEMJI, by zechcieli łaskawie ofiarować

### ZESZYTY TOMU XI (1931)

na cel skompletowania kilku egzemplarzy całości wydawnictwa. (Tom ten jest prawie całkowicie wyczerpany). Kompletu zostaną rozesłane do bibliotek oraz posłużą jako materiał do wymiany za wydawnictwa zagraniczne.



# OD REDAKCJI.

## NA MOCY UCHWAŁ ZARZĄDU GŁÓWNEGO POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO:

W ROCZNIKACH CHEMJI MOGĄ BYĆ DRUKOWANE jedynie prace członków Polskiego Towarzystwa Chemicznego, zawierające opisy i wyniki badań oryginalnych, które nie były uprzednio ogłoszone drukiem. Treść prac opublikowanych w Rocznikach Chemii nie może być powtórzona w innych czasopiśmiech bez uzyskania przez autora wzgl. wydawnictwo zgody redakcji.

Prace są ogłaszane bezpłatnie. Gdy jednak całkowita objętość pracy przekracza w druku 8 stron i znajduje się w niej ponad 160 cm<sup>2</sup> kłisz kreskowych lub 120 cm<sup>2</sup> kłisz siatkowych, autor ponosi koszt druku nadliczbowych stron i sporządzenia dalszych kłisz (por. cennik).

Redakcja nie może ogłaszać prac dzielonych na części, które nie obejmują całokształtu opracowania opisywanego zagadnienia.

ODPOWIEDZIALNOŚĆ za treść prac ponoszą autorzy. Za układ tekstu, pisownię i słownictwo odpowiada redakcja.

ODBITEK autorzy otrzymują 50 egzemplarzy bezpłatnie; większą liczbę odbitek, odbitki w okładkach lub na lepszym papierze — po pokryciu kosztu ich sporządzenia (por. cennik).

KOREKTE (drugą) prowadzą sami autorzy, przyczem ponoszą oni koszty, spowodowane dokonywaniem większych zmian w pierwotnym tekście rękopisu,

PRACE winny być pisane możliwie zwięzłe i treściwie i zawierać na końcu krótkie streszczenie najważniejszych wyników. Do prac należy dołączyć również streszczenie (może być szczegółowe) w języku obcym: angielskim, francuskim, niemieckim lub włoskim. W wybranym przez autora języku mogą być także podane dodatkowo tytuły i nagłówki tablic dołączonych do prac.

PRZYPISY należy podawać na końcu pracy; 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). Prace cytowane parokrotnie winny być podane w przypisach raz jeden, a wszystkie odnośniki do nich posiadać ten sam numer.

PRACE DO DRUKU należy nadsyłać do Redakcji w 2 egzemplarzach, pisanych na maszynie na jednej tylko stronie oddzielnych kartek numerowanych. Miejsca na rysunki należy zaznaczać w sposób następujący: rys. 3

RYSUNKI, możliwie najprostsze, winny być wykonane starannie, czarnym tuszem na oddzielnych kartkach białego papieru rysunkowego linjami o grubości co najmniej 1 mm; najmniejsza dopuszczalna wielkość cyfr i liter napisów umieszczonych na rysunkach wynosi 8 mm (cyfry i litery duże) wzgl. 6 mm (litery małe).

CENNIK (może ulec zmianom zależnie od wahań cen rynkowych): Druk nadliczbowej strony tekstu (2950 znaków lub ich miejsce) zł. 13.50. Odbitki: bez okładek 50 szt. — zł. 10.—, 100 szt. — zł. 18.—, w okładkach 50 szt. — zł. 16.—, 100 szt. — zł. 30.—. Okładki do bezpłatnych odbitek autorskich za dopłatą zł. 6.—. Okładki odbitek z umieszczonym specjalnym tekstem — za dopłatą dalszych zł. 5.—. Kłisze: 1 cm<sup>2</sup> kłiszy kreskowej gr. 1, 1 cm<sup>2</sup> kłiszy siatkowej — gr. 8.

ADRES REDAKCJI: Warszawa, Politechnika, Polna 3, Zakład Chemii Nieorganicznej, pokój 73. Tel. 9-39-42.

ADRES ADMINISTRACJI: Warszawa, Politechnika, Polna 3, Polskie Towarzystwo Chemiczne. Tel. 8-39-40.

REDAKTOR PRZYJMUJE w poniedziałki i piątki o 18-ej (oprócz okresów feryj).

ADMINISTRACJA CZYNNA — od 10-ej do 15-ej, w soboty od 10-ej do 13-ej.



# ROCZNIKI CHEMJI

publiés par la Société Chimique de Pologne, t. 16, N-o 3  
Mai — Juin 1936.

## SOMMAIRE.

A. COMPTES RENDUS:	Pg.
1. Compte rendu des Séances du Conseil d'Administration . . . . .	V
2. Compte rendu des Séances Générales . . . . .	VII
3. Compte rendu du Trésorier . . . . .	X
4. Compte rendu des Séances scientifiques . . . . .	XI
5. Compte rendu de l'activité de la Section de Kraków et de H. Silésie . . . . .	XI
6. Compte rendu de l'activité de la Section de Lwów . . . . .	XII
7. Compte rendu de l'activité de la Section de Łódź . . . . .	XIII
8. Compte rendu de l'activité de la Section de Poznań . . . . .	XIII
9. Compte rendu de l'activité de la Section de Wilno . . . . .	XIV
B. MÉMOIRES:	
25. <i>J. Zawadzki</i> : A la mémoire de <i>Camille Matignon</i> . . . . .	163
26. <i>Z. Jerzmañowska-Sienkiewiczowa</i> : Sur la condensation des esters des acides non saturés avec l'urée. III. . . . .	172
27. <i>K. Hrynakowski</i> et <i>M. Szmytówna</i> : L'équilibre thermique dans les systèmes ternaires. XIII. La tétramorphie du nitrate d'ammonium dans un système ternaire avec l'urée et la résorcine . . . . .	181
28. <i>W. Trzebiatowski</i> et <i>M. Sarnowski</i> : Sur la polarisation anodique des électrodes métalliques. I. Les électrodes polycristallines et liquides . . . . .	187
29. <i>J. Kamecki</i> : L'oxydation de l'acide hypophosphoreux par l'iode en présence d'acide sulfurique . . . . .	199
30. <i>L. Szperl</i> et <i>M. Wasilewska</i> : Sur l'action d'amines secondaires sur le disulfure de dibenzoyle . . . . .	207
31. <i>J. Hackel</i> : Recherches sur les propriétés des deux modifications de la nitroglycérine . . . . .	213
32. <i>S. Pleśniewicz</i> : La diffusion du ferrocyanure, ferricyanure et bichromate potassique et des chlorures de sodium, de magnésium de potassium et de calcium en rapport avec la mobilité des ions . . . . .	223
33. <i>S. Pleśniewicz</i> : Le coefficient de diffusion du perchénate de potassium . . . . .	241
34. <i>L. Filipczyk</i> et <i>M. Kulesza</i> : Sur le xanthogénate de sodium . . . . .	245
35. <i>K. Karczewski</i> : Sur les tensions électriques dans la zone de contact de deux phases liquides. III. . . . .	254
36. <i>W. Kemula</i> et <i>E. Beer</i> : L'influence des différents électrolytes sur la courbe électrocapillaire du mercure . . . . .	259
37. <i>K. Smoleński</i> et <i>W. Kozłowski</i> : Le pouvoir rotatoire des solutions alcalines de saccharose . . . . .	270
38. <i>K. Smoleński</i> et <i>S. Porejko</i> : Le $p_H$ des solutions de l'hydroxyde de calcium dans l'eau et des solutions de saccharose. . . . .	281
39. <i>K. Kalinowski</i> : Moyen pratique de régler avec un thermostat simple sans relais l'alimentation d'un circuit électrique chauffant. . . . .	288
40. <i>W. Zacharewicz</i> : Sur l'action de l'oxyde de sélénium sur le camphène et sur le pinène . . . . .	290
41. <i>K. Jabłczyński</i> et <i>B. Sawoniak</i> : L'influence de la dilution sur l'hydrate ferrique colloïdal . . . . .	301
42. <i>H. Jabłczyńska-Jędrzejewska</i> : L'empoisonnement du platine dans les électrodes à hydrogène . . . . .	306
43. <i>J. H. Koliłowska</i> : La préparation de l'acide hypophosphorique en partant du $PCl_3$ . . . . .	313
44. <i>A. Krause</i> : Quelques notes sur les hydroxydes ferriques, les ferrites d'argent et les ferrites ferreux. Réponse à <i>M. V. Rodt</i> . . . . .	318