

ROCZNIKI CHEMII

MIESIĘCZNIK

ORGAN

POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO

ZAŁOŻONY PRZEZ
JANA ZAWIDZKIEGO

KOMITET REDAKCYJNY:

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

REDAKTOR
T. MIŁOBĘDZKI

SEKRETARZ REDAKCJI:
S. ŻEROMSKI

WARSZAWA 1937

NAKŁADEM POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO
Z ZASIŁKU MINISTERSTWA WYZNAŃ RELIGIJNYCH I OŚWIECENIA PUBLICZNEGO

TREŚĆ:

B. PRACE:	Str.
8. J. Suszko: Dzieło V. Grignarda i jego owoce	43
9. T. Urbański: Henry Le Chatelier (1850—1936) twórca teorii wybuchu	53
10. K. Karczewski: Napięcia elektryczne na granicy dwu ciekłych faz. VII	61
11. W. Jacek: O szybkości rozpuszczania się ciał rozdrobnionych. III	64
12. W. Trzebiatowski: Precyzyjne oznaczenie stałych sieci przestrzennej diamentu I grafitu	73
13. E. Michalski: Nowa elektrometryczna metoda miareczkowania związków rtęciowych	83
C. KSIĄŻKI I BROSZURY NADEŚLANE DO REDAKCJI	88

DO DNIA 27 II 1937 R. NADEŚLANO DO REDAKCJI PRACE NASTĘPUJĄCE:

- 15 II 1937 B. Kamieński i L. Benis: Potencjały elektryczne na granicy faz w procesie flotacji.
17 II 1937 E. Płażek: O budowie produktów sulfonowania 3-aminopirydyny i 3-oksypirydyny.
19 II 1937 K. Dziewoński i L. Sternbach: Studia nad pyrenem. I.
25 II 1937 M. Wojciechowski i E. R. Smith: Temperatury wrzenia i gęstości octanów normalnych alkoholi alifatycznych.
27 II 1937 J. Suszko i F. Trzebniak: Z badań nad 1,3-dwuamino-1,2,2-trójmetylo-cyklopentanem.
27 II 1937 J. Suszko i B. Szych: O kondensacji chlorku naftyłu z estrem acetylo-octowym.

Zeszyt zamknięto dn. 15 II 1937 r.

Do zeszytu niniejszego dołączono tablicę ciężarów atomowych.

TOWARZYSTWO ZAKŁADÓW CHEMICZNYCH

»STREM«

Spółka Akcyjna

ZARZĄD: WARSZAWA, UL. MAZOWIECKA Nr 7
Telefony: 635-36, 584-30

Fabryki: w Strzemieszycach, Łodzi, Tarchominie i Lwowie.

ODZNACZENIA :

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.

Wydawnictwa Polskiego Towarzystwa Chemicznego

CZASOPISMA:

Ceny wydawnictw zniżone!

ROCZNIKI CHEMII — miesięcznik.

Prenumerata roczna zł. 22.50; cena zeszytu pojedynczego zł 2.50.

ROCZNIKI CHEMII. 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, XIX — 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 †, <i>Kinetyka Chemiczna</i> , wyd. Komitetu Uczczenia pamięci prof. J. Zawidzkiego, Warszawa, 1931, str. VIII+254 . . .	zł 4. —
STANISŁAW PLEŚNIEWICZ, <i>Klasyfikacja pierwiastków chemicznych w świetle rozwoju nauki o pierwiastkach</i> , Warszawa 1931, str. 168. —	zł 6.—
dla czł. zł 5.—, dla studentów	zł 2.50
STEFAN OTOLSKI, <i>Związki inozytofosforowe</i> , Warszawa 1931, str. 82 . . .	zł 3.50
ANTONI KORCZYŃSKI †, <i>Preparatyka organiczna. Metody utleniania i dehydrogenacji w chemii organicznej</i> . Poznań 1930, str. XXIV+173	zł 4.—
ADOLF LEPAPE, <i>Nieciągłość i jedność materii</i> . Obecny stan nauki o atomach i ich budowie. Warszawa 1922, str. 98	zł 1.50
LUDWIK SZPERL, <i>Początki i rozwój analizy elementarnej</i> . Warszawa 1931, str. 14	zł —.50
JAN ZAWIDZKI †, <i>Instrukcja dla piszących referaty z prac chemicznych</i> . Warszawa 1923, str. 8	zł —.30
* * * Unia Międz. Chemii Czystej i Stosowanej. I. Symbole fizyczno-chemiczne. II. Skróty bibliograficzne. Warszawa 1920, str. 20	zł —.50

Wydawnictwa P. T. Ch. nabywać można w Sekretariacie, Warszawa, Politechnika, Polna 3, Polskie Towarzystwo Chemiczne w godz. od 10-ej do 15-ej. (Tel. 8-39-40).

Sekretariat Polskiego Towarzystwa Chemicznego zwraca się z apelem do tych PP. Członków Towarzystwa, którym nie zależy na posiadaniu kompletu ROCZNIKÓW CHEMII, 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 na wydawnictwa zagraniczne.

TABLICA CIĘŻARÓW ATOMOWYCH

1936

	Symbole	Liczby Atomowe	Ciężary Atomowe		Symbole	Liczby Atomowe	Ciężary Atomowe
Antymon . . .	Sb	51	121,76	Molibden . . .	Mo	42	96,0
Argon	A	18	39,944	Neodym	Nd	60	144,27
Arsen	As	33	74,91	Neon	Ne	10	20,183
Azot	N	7	14,008	Nikiel	Ni	28	58,69
Bar	Ba	56	137,36	Niob (Kolumb)	Nb(Cb)	41	92,91
Beryl (Glucyn)	Be(Gl)	4	9,02	Ołów	Pb	82	207,21
Bizmut	Bi	83	209,00	Osm	Os	76	191,5
Bor	B	5	10,82	Pallad	Pd	46	106,7
Brom	Br	35	79,916	Platyna	Pt	78	195,23
Cer	Ce	58	140,13	Potas	K	19	39,096
Cez	Cs	55	132,91	Przeodym. . .	Pr	59	140,92
Chlor	Cl	17	35,457	Protaktyn . . .	Pa	91	231
Chrom	Cr	24	52,01	Rad	Ra	88	226,05
Cyna	Sn	50	118,70	Radon	Rn	86	222
Cynk	Zn	30	65,38	Ren	Re	75	186,31
Cyrkon	Zr	40	91,22	Rod	Rh	45	102,91
Dysproz	Dy	66	162,46	Rtęć	Hg	80	200,61
Erb	Er	68	167,64	Rubid	Rb	37	85,48
Europ	Eu	63	152,0	Ruten	Ru	44	101,7
Fluor	F	9	19,00	Samar	Sm	62	150,43
Fosfor	P	15	31,02	Selen	Se	34	78,96
Gadolin	Gd	64	156,9	Siarka	S	16	32,06
Gal	Ga	31	69,72	Skand	Sc	21	45,10
German	Ge	32	72,60	Sód	Na	11	22,997
Glin	Al	13	26,97	Srebro	Ag	47	107,880
Hafn (Celt). .	Hf(Ct)	72	178,6	Stront	Sr	38	87,63
Hel	He	2	4,002	Tal	Tl	81	204,39
Holm	Ho	67	163,5	Tantal	Ta	73	180,88
Ind.	In	49	114,76	Tellur	Te	52	127,61
Iryd	Ir	77	193,1	Terb	Tb	65	159,2
Iterb	Yb	70	173,04	Tlen	O	8	16,0000
Itr	Y	39	88,92	Tor	Th	90	232,12
Jod	J	53	126,92	Tul	Tm	69	169,4
Kadm	Cd	48	112,41	Tytan	Ti	22	47,90
Kasjop (Lutec)	Cp(Lu)	71	175,0	Uran	U	92	238,07
Kobalt	Co	27	58,94	Wanad	V	23	50,95
Krypton	Kr	36	83,7	Wapń	Ca	20	40,08
Krzem	Si	14	28,06	Węgiel	C	6	12,01
Ksenon	Xe	54	131,3	Wodór	H	1	1,0078
Lantan	La	57	138,92	Wolfram			
Lit	Li	3	6,940	(Tungsten) . .	W(Tu)	74	184,0
Magnez	Mg	12	24,32	Złoto	Au	79	197,2
Mangan	Mn	25	54,93	Żelazo	Fe	26	55,84
Miedź	Cu	29	63,57				

ZAUWAŻONE BŁĘDY

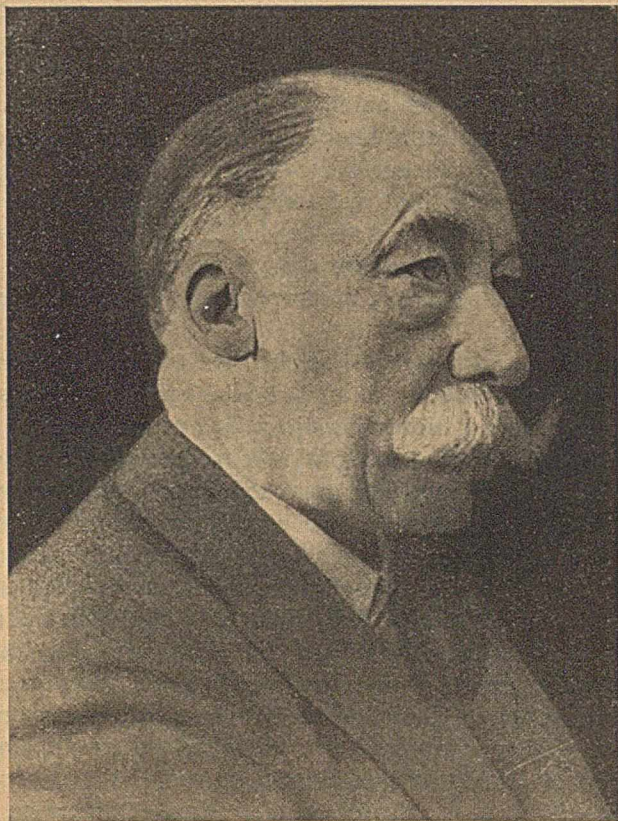
w zes. 6 tomu 16 Roczników Chemii.

<i>str.</i>	<i>wiersz:</i>	<i>zamiast:</i>	<i>winno być:</i>
589	1 od góry	10,00	20,00
„	7 i 9 od góry	4/5	4/25
590	4 od dołu	124,14	124,40

JERZY SUSZKO

Dzieło V. Grignarda i jego owoce*).

L'oeuvre de V. Grignard.



V. Grignard

*) Wygłoszono dn. 21. I. 1937 na uroczystym posiedzeniu Polskiego Tow. Chemicznego, poświęconym pamięci zmarłych Członków Honorowych Towarzystwa.

Dnia 13 grudnia 1935 r. o godzinie 7 wieczorem odszedł od nas w wieku lat 64 Victor Grignard, profesor chemii ogólnej na uniwersytecie w Lyonie i dziekan tamtejszego wydziału nauk ścisłych. Zgon jego opłakuje chemia francuska i polska, co więcej — chemia całego świata.

Kim był Victor Grignard? Zadawanie takiego pytania a w odpowiedzi wyszczególnianie i rozpatrywanie zasług Grignarda jest jakby pomniejszaniem jego dzieła. Zdobyty w młodym wieku tytuł laureata Nobla jest wystarczającą legitymacją jego znaczenia i sławy. Więcej jeszcze! Oto nie ma zakątka chemii organicznej, któregooby nie przeorał sam lub nie przeorali jego następcy narzędziem skonstruowanym przez mistrza, tzw. odczynnikiem jego imienia. Wyrazy „grignardować, grignardowanie“ musiały znaleźć prawo obywatelstwa nawet w języku polskim, trudno przyswajającym wszelkie neologizmy. Zetknąć się musiał z nimi każdy, ktokolwiek przynajmniej otarł się o podstawy chemii organicznej.

Już drugie pokolenie czerpie ze skarbnicy mistrza i czerpać będzie nadal. Odczuwamy wielki dług wdzięczności, jakiśmy wobec niego zaciągnęli i zbierając się dziś dla złożenia hołdu nieśmiertelnemu mistrzowi ten właśnie dług za szczerą darowiznę i wielki spadek mamy na myśli. Twórca odszedł, ale dzieło przez niego pozostawione głosi o wielkości jego imienia.

Grignard był owocem surowej selekcji i z trudem tylko wzbijał się na szczyty. Już w szkole średniej miasta rodzinnego wyróżniał się wśród kolegów. Pochodząc jednak z niezamożnej rodziny rzemieślniczej zrezygnować musiał z kosztownych studiów w stolicy. Przyobiecane dla niego stypendium miasta Paryża zostało ze względów oszczędnościowych skasowane. Nawet prowincjonalna szkoła o charakterze uczelni wyższej w Cluny, do której z kolei Grignard skierował swe kroki, została zwinięta, zanim zdążył ją ukończyć. I jedynie dzięki niepospolitym swym zdolnościom mógł on jako jeden z wyróżnionych stypendystów znaleźć się na wydziale nauk ścisłych w Lyonie. Tutaj miało się zrodzić jego dzieło, które przyniosło mu rychło uznanie. Ale mimo to od chwili epokowego jego odkrycia na przełomie wieku dziewiętnastego i dwudziestego upłynęło jeszcze przeszło 8 lat zmagania się w zmiennych warunkach, zanim zdobył on zupełnie niezależny warsztat pracy w postaci kierownictwa zakładu chemii organicznej na uniwersytecie w Nancy. Tytuł profesora uzyskał Grignard na progu czterdziestki, w r. 1910. Lecz sława jego już długo przedtem przekroczyła granice Francji i obiegała świat cały.

Szczęśliwa nauka, która w osobie V. Grignarda mogła zdobyć jednego ze swych czołowych przedstawicieli! Bo młodego Grignarda trzeba było dla chemii organicznej dopiero zdobywać. Znajdujemy w nim żywe zaprzeczenie pospolitego zapatrywania, że twórczej pracy spodziewać się można jedynie od tych, którzy wytrwale kroczą po linii swego zainteresowania. Grignard chemią się nie interesował, zamiłowania jego szły w kierunku nauk matematycznych. Gorzej nawet — chemię lekcewał uważając

ją za naukę czysto empiryczną, przeładowaną szczegółami, obciążającymi zbytecznie pamięć. Atoli środowisko naukowe, w którym Grignard się znalazł, ze znakomitym i pełnym temperamentu profesorem chemii organicznej Filipem Barbierem na czele, olśniło młodego adepta przepychem swego kolorytu i żywością zagadnień. Nieufność pierwotna przysła bez śladu, a chemię organiczną pokochał V. Grignard całą duszą i całym sercem. Inaczej być nie mogło. Młody umysł, prawdziwie poszukujący wiedzy, przylgnie tam, gdzie wyczuje żywe i gorące tętno nauki.

Jak dokonało się epokowe odkrycie?

Po pierwszej pracy naukowej, wykonanej wspólnie ze swym nauczycielem Barbierem, Grignard przeprowadził badania w zakresie otrzymywania węglowodorów szeregu acetyleny i etyleny jednocześnie, czyli tzw. alkinów jak również alka-trienów. Badania te, pod względem doświadczalnym niezmiernie trudne, wystawiły młodego uczonego na ciężkie próby cierpliwości; uzbroiły go jednocześnie do rozwiązywania zadań ważniejszych, jakie wkrótce miały się wyłonić.

Podówczas interesował się nauczyciel i przełożony Grignarda F. Barbier otrzymywaniem pewnego trzecziorzędowego alkoholu (dwumetyloheptenolu) z ketonu, występującego w przyrodzie, tj. metyloheptenonu. Droga, prowadząca do syntezy połączeń tego typu, była już poprzednio nakreślona przez uczonego rosyjskiego S a y t z e w a, a mianowicie posługiwała się cynkiem metalicznym, jako czynnikiem kondensującym. W badanym przypadku metoda ta jednak zawiodła. F. Barbier widział się zmuszonym do zastosowania magnezu w miejsce cynku — i istotnie z lepszym powodzeniem, albowiem działaniem jodku metylu na eterowy roztwór metyloheptenonu w obecności metalicznego magnezu utworzył się poszukiwany dwumetyloheptenol. Można było słusznie wnioskować, że i inne ketony, odporne na cynk, uda się wprowadzić w reakcję przy pomocy magnezu. Uzyskiwane wyniki były jednak nierównomierne lub wręcz niepewne i zależały od pewnych czynników, uchylających się każdorazowo od kontroli obserwatora. I tutaj właśnie nie dopisał temperament F. Barbiera. Badacz o usposobieniu gwałtownym, trawiony ustawiczną gorączką twórczą, w pogoni za coraz to nowymi zdobyczami syntetycznymi, stracił cierpliwość. Zagadnienie, które przestało go widocznie interesować, odstąpił do przestudiowania swemu asystentowi V. Grignardowi.

Było wówczas powszechnym niemal zwyczajem rzucić początkującego pracownika naukowego od razu na głęboką wodę i pozostawiać go bez pomocy własnemu losowi. Taka szkoła — jakże do dzisiejszej niepodobna — była surowa, twarda, niemal bezwzględna, ale skuteczna; skazywała bowiem na zatonięcie wszystko, co niezaradne i mało wartościowe.

Grignard znalazł się tedy w obliczu tych samych trudności, na których potknął się jego mistrz. Lecz rychło sprawdzić się miało przysłowie: si duo faciunt idem, non est idem. Grignard, wyćwiczony w cierpliwości przy doświadczeniach poprzednich, z natury systematyczny, rozpoczął pracę

od gruntownego studiowania literatury, dotyczącej połączeń magnezooorganicznych. Lecz dane, jakie tam znaleźli, wcale dlań zachęcające nie były.

Podówczas dobrze znane i do celów syntetycznych wykorzystywane były związki cynko-organiczne, w szczególności cynko-alkilowe. Alkilo-magnezowymi połączeniami zaczęto zajmować się dopiero w r. 1890. Przekonano się rychło, że są to substancje reaktywne, samozapalne w powietrzu, a nawet w bezwodniku węglowym; że poza tym przedstawiają substancje stałe, nietopliwe i nierozpuszczalne w pospolitych rozpuszczalnikach. Te własności deprecjonowały je i co najmniej ograniczały ich zastosowanie do celów syntetycznych.

Stwierdziwszy to Grignard cofnął się o przeszło pół wieku wstecz. W r. 1849 przygotowywał *F r a n k l a n d* z uczniami organiczne połączenia cynku (cynko-alkile) w bezwodnym eterze. To doświadczenie obrał Grignard za podstawowy punkt wyjścia. Wniósł on, że analogiczną reakcję można będzie przeprowadzić dogodniej z magnezem jako pierwiastkiem bardziej elektro-dodatnim i przejawiającym żywsze zdolności reakcyjne.

Przewidywania sprawdziły się w całej pełni. W ciągu roku 1900 mógł on wykazać, że w obecności absolutnego eteru reagują z magnezem nie tylko chlorowco-podstawne węglowodorów alifatycznych, ale i oporniejsze chlorowco-podstawne benzenu i jego homologów. Rzecz ważna, że proces rozgrywał się żywo pod ciśnieniem zwyczajnym i niemal w zwykłej temperaturze, lub co najwyżej w temperaturze wrzenia eteru. Wytworem reakcji były związki magnezooorganiczne, w których atom magnezu związany jest z rodnikiem organicznym, ale równocześnie także z chlorowcem, tzw. halogenki magnezooalkilowe, rozpuszczalne w eterze. Z tytułu swego składu zostały przez Grignarda nazwane związkami organo-magnezowymi mieszanymi. Były to połączenia nowego typu, w stosunku do przeszłości pod każdym względem bez analogii.

Grignard opracowawszy zdumiewająco prostą technikę postępowania nie tylko przygotował sam wielką ilość związków magnezooorganicznych, ale też od razu zrozumiał olbrzymią doniosłość swego odkrycia dla celów syntezy organicznej ilustrując ją całym szeregiem zbadanych przez siebie przykładów. Było to w roku 1901. I zapamiętajmy, że fundamentalne to odkrycie dokonane zostało w ramach pracy doktorskiej, gdy Grignard miał lat 30!

Jeden z najwybitniejszych uczonych francuskich, również laureat Nobla, prof. *G e o r g e s U r b a i n*, charakteryzuje odkrycie tymi mniej więcej słowami: wystąpienie na widownię Grignarda jest niewątpliwie unikatem w historii nauk chemicznych. Po kilku publikacjach zjawia się on z jednym z największych odkryć, jakie zostało dokonane w dziedzinie chemii organicznej. I trzeba cofnąć się wstecz aż do założyciela tej nauki, ażeby znaleźć przykład takiego wyprzedzania współczesności oraz geniuszu twórczego w zakresie nauk doświadczalnych.

Szybko zaczynają spadać na odkrywcę różnorodne odznaczenia i zaszczyty. Był kilkakrotnie wyróżniany nagrodami przez francuską Akademię Nauk. Ukoronowaniem była przyznana mu w r. 1912 nagroda Nobla jako najmłodszemu z dotychczasowych laureatów. W następstwie tego zostaje rychło także kawalerem Legii Honorowej, a w rok później członkiem korespondentem Instytutu (Akademii Nauk). Gdy po latach wielu w zmartwychwstałej w międzyczasie Ojczyźnie nauka polska zerwała się do lotu, pośpieszyła ona również z hołdem dla wielkiego badacza. Z dumą odczytujemy nazwisko V. Grignarda na liście członków zagranicznych Polskiej Akademii Umiejętności oraz między członkami honorowymi naszego Towarzystwa Chemicznego.

Tymczasem jednak Grignard nie odpoczywał. Będąc wreszcie kierownikiem własnego zakładu naukowego ze zdwojoną energią oddaje się badaniom. Prace jego, prowadzone w Nancy, zostały przerwane wojną światową, w której Grignard miał dla swej ojczyzny odegrać równie ważną jak niezastąpioną rolę. Wznowione zostały wreszcie w r. 1920 w Lyonie, tam, gdzie ujrzały światło dzienne pierwsze epokowe odkrycia, a gdzie odtąd, po ustąpieniu nauczyciela F. Barbiera miał Grignard wspólnie z uczniami, zjeżdżającymi się do niego z całego świata, rozwinąć działalność naukową, przerwana dopiero przez nieubłaganą śmierć.

Gdzie Grignard dotknął swą czarodziejską ręką, wszędzie odślaniały się cenne odkrycia. Należą tutaj badania nad kondensacją aldehydów i ketonów oraz odwadnianiem utworzonych aldoli i ketoli, studia nad rozszczepianiem alkoholi trzeciorzędowych do ketonów i węglowodorów, liczne prace z zakresu budowy połączeń terpenowych (częściowo wspólnie z F. Barbierem, później zaś z własnymi uczniami), próby zastosowania ozonu do ustalenia budowy połączeń, występujących w przyrodzie, doświadczenia w zakresie rozbijania (krakowania) węglowodorów zarówno alifatycznych jak i alicyklicznych pod wpływem chlorku glinu jako czynnika kontaktowego, hydrogenacje katalityczne pod zmniejszonym ciśnieniem itd. Nie podobna w krótkim szkicu scharakteryzować nawet w przybliżeniu dokonanych prac; wszędzie odnajdujemy kopalnię pomysłów i bezcennych zdobyczy naukowych. Grignard uczynił nawet zadość wymaganiom przeciętnej opinii, która nie orientując się w treści oraz znaczeniu twórczości naukowej ocenia zazwyczaj działalność badacza według stosów zadrukowanej przez niego bibuły. Otóż ilość pozostawionych publikacji wynosi okragło 170! Są to — z nielicznymi wyjątkami — prace badawcze, stale żywe i o olbrzymiej doniosłości, tak że już pewna ich część wystarczyłaby zupełnie, by Grignarda zaliczyć do badaczy w wielkim stylu.

Zasięgiem jednak najdonioślejsze są i pozostaną prace, wyróżnione nagrodą Nobla, związane z odkryciem Grignarda z jego lat młodzieńczych. Uczony poświęcił im niewątpliwie wiele serca oraz cennych sił i rozbudował chemię związków magnezo-organicznych zużytkowując je do syntez alkoholi 1-o, 2-o lub 3-ciorzędowych, alkoholi nasyconych i nienasyconych,

glikoli, ketonów, węglowodorów, kwasów, oksykwasów, sulfotlenków lub nitryli i to w różnych działach chemii organicznej. Stosować można połączenia te równie dobrze w chemii alifatycznej, jak aromatycznej lub alicyklicznej. Jest to jednak zakres tak rozległy, że nie mogło być mowy o wyczerpaniu go przez szkołę samego tylko Grignarda. Już kilka lat po dokonanym odkryciu pojawiają się obce prace z tego zakresu: francuskie, niemieckie, włoskie, angielskie lub amerykańskie. W chwili przyznawania Grignardowi nagrody Nobla ilość prac dotyczących się związków magnezorganicznych i ich zastosowań przekroczyła cyfrę 400, dzisiaj będzie już niewątpliwie co najmniej dziesięciokrotnie wyższa. Oto dzieło Grignarda, oto wspaniała spuścizna, oto owoce jego działalności.

Najwięcej zainteresowania wzbudzą z natury rzeczy te misterne sploty, które wiążą dzieło Grignarda z przejawami życia. Że magnez z tytułu swej roli w przemianach organiczno-chemicznych może i powinien mieć znaczenie w zjawiskach, które nazywamy życiem, przeczuł wcześniej sam genialny mistrz, jak świadczy końcowy ustęp odczytu wygłoszonego przed szwedzką Akademią z okazji wręczenia nagrody Nobla. Im więcej oddalamy się od ówczesnej brzemiennej chwili, tem więcej przekonujemy się, że dzieło Grignarda zbliża nas niejako do tych tajemniczych procesów życiowych, a w niektórych przypadkach uczy nawet je rozumieć.

Już prymitywne życie, jak wegetacja drożdży, wymaga magnezu. Jest to istotny czynnik w przemianie materii tych grzybków. Obecność magnezu umożliwia proces fermentacji cukrów (glukozy, fruktozy czy sacharozy). Jak wiadomo, fermentacja ujawnia się zewnętrznie powstawaniem alkoholu z jednoczesnym wywiązywaniem się dwutlenku węgla. Warunkiem, by cząsteczka cukru mogła się w ostatniej instancji rozpaść na alkohol i dwutlenek węgla, jest przejściowe utworzenie kwasu heksozofosforowego. Zająć zaś ono może jedynie w obecności związku magnezowego, który występuje tutaj jako niezbędny czynnik aktywujący. Jaką budowę posiada cząsteczka, zawierająca magnez i pośrednicząca w przebiegu reakcji, oczywiście dziś jeszcze powiedzieć nie możemy.

Inny przykład. Wiadomo powszechnie, jak bezpośrednio związane jest życie roślin z chlorofilem, a życie zwierząt kręgowych i człowieka z barwnikiem krwi!

By uzyskać wgląd w skomplikowaną budowę cząsteczkową tych barwników, nie szczędzili znojnego trudu nasi wielcy uczeni: N e n c k i, Z a l e s k i, M a r c h l e w s k i. Wiemy już dziś dobrze, jak blisko są one spokrewnione. Jednak rola barwników tych byłaby niezupełna, gdyby nie to, że zawierają one metale, związane w postaci zespolonej: w hemoglobinie żelazo, w chlorofilu magnez.

Rola hemoglobiny polega, jak wiemy, na wchłanianiu i oddawaniu tlenu. Jest to część integralna samoczynnego układu oksydacyjno-redukcyjnego, manifestującego się na zewnątrz jako mechanizm oddychania. Zawartość żelaza w hemoglobinie wyraża się 1 atomem metalu na każdą

cząsteczkę absorbowanego tlenu. Odcinek cząsteczki hemoglobiny, zawierający kompleks żelaza, tzw. pospolicie hemina, jest czynnościowo dostrojony do fermentu oddechowego (W a r b u r g a), aktywującego tlen. Dzięki temu ujawnia się w tkankach działanie utleniające i katalizujące.

Inną substancją, łączącą się z tlenem również w sposób odwracalny — jest hemocyjanina. Jest ona czynnikiem regulującym oddychanie we krwi niektórych zwierząt bezkręgowych, jak raki, ślimaki itp. Hemocyjanina zamiast żelaza zawiera miedź i to w ilości 2 atomów tego metalu na 1 cząsteczkę wiązanego tlenu. Poza tym transport i gospodarka tlenowa we krwi tych zwierząt podlega zasadniczo tym samym prawom, jakie rządzą we krwi kręgowców, zawierających hemoglobinę.

Jeżeli znaczenie wspomnianych metali dla odnośnych barwników, a pośrednio dla samego życia ludzi i zwierząt uznamy za bardzo doniosłe, to jakżeż wiele więcej doniosłe będzie znaczenie magnezu w chlorofilu, przedstawiającym mechanizm, wytwarzający w ogóle składniki żywej substancji organicznej z surowca mineralnego.

Ten dziwny aparat, jak sobie dziś wyobrażamy, działa mniej więcej następująco: magnez, zawarty w zespole chlorofilu, odgrywający tu rolę odcinka zasadowego, wiąże z powietrza dwutlenek węgla na połączenie pół-metalo-organiczne wciągając go do samego centrum cząsteczki barwnej. Ruchy drgające barwnika, rozkołysane działaniem światła, przenoszą się na związany w głębi dwutlenek węgla i przekształcają jego trwałą budowę, czyniąc ją wrażliwszą na działanie redukcyjne.

Potrzebny tutaj do redukcji wodoru dostarczyć może czysto organiczny odcinek cząsteczki chlorofilu, ogromnie łatwo ładujący się wodorem, ale równie łatwo przekazujący go na inne miejsce. Pełni on niejako rolę pośrednika czerpiąc wodór po prostu z wody, zawartej w barwniku. Pojawiająca się w następstwie tego równolegle woda utleniona zostaje nieszkodliwiona działaniem katalazy, obecnej na miejscu w dużych ilościach, i rozpada się szybko z wyzwoleniem tlenu, wydzielanego z kolei przez roślinę na zewnątrz.

Ekwiwalent wodoru, wchłonięty przejściowo przez chlorofil, zostaje wreszcie przesunięty na uaktywniony fotochemicznie dwutlenek węgla, który teraz w szybkim tempie osiąga poziom hydrogenacji, odpowiadający formaldehydowi. Z tą chwilą dokonał się cud! Wytworzona została substancja organiczna z martwego dwutlenku węgla, przytrzymanego przez magnez chlorofilu. Oto pierwszy najbardziej podstawowy krok syntetyczny, dokonywany w zharmonizowanym cyklu następujących szybko po sobie reakcji, które tak doskonale się regulują, że współczynnik asymilacji, tj. stosunek objętościowy wydzielonego tlenu do wchłoniętego dwutlenku węgla, pozostaje wielkością stałą.

I zważywszy, że ten cudowny aparat nie mógłby działać, gdyby w miejscu zajmowanym przez magnez znalazł się inny metal. Zespoły chlorofilu z metalami alkalicznymi nie wytrzymują nawet obecności wody. Odwrotnie

zaś cynko-chlorofil jest zupełnie niewrażliwy na dwutlenek węgla, a nawet na kwas octowy, a chlorofil miedziowy jest odporny nawet na stężony kwas solny. Jedynie więc magnez, jak to przeczuwał Grignard, w chlorofilu jakby zaklęty, posiada niezbędne warunki do umożliwienia procesu przyswajania.

Dzieło Grignarda zbliża nas do zrozumienia tych cudownych a niezmiernie skomplikowanych procesów. Przekonywujemy się, że uniwersalność związków magnezo-organicznych sięga nawet do warsztatu przyrody żywej. Co więcej — wygląda to tak, jak gdyby podstawowa synteza wszelkiej żywej substancji nie mogła się obyć bez związków grignardowskich w najogólniejszym tego słowa znaczeniu.

Połączenia Grignarda jako niezastąpiony czynnik syntetyczny odegrały i odgrywają nadal pierwszorzędną rolę w badaniu budowy skomplikowanych połączeń, występujących w przyrodzie i spełniających często nader ważną rolę biologiczną. Z niezawodnego instrumentu mistrza korzystali niejednokrotnie późniejsi laureaci Nobla. Zrywali oni plon posiewu Grignarda. Oto co mówią fakty:

W toku badań nad budową chlorofilu i barwnika krwi oraz dociekań nad ich wzajemnym pokrewieństwem otrzymano z chlorofilu 2 szeregi produktów odbudowy wstecznej. Jeden szereg, tj. szereg filin, zawierał związany magnez, natomiast szereg drugi, tzw. porfiryń, był wolny od magnezu. Porfiryń, zupełnie podobne do wymienionych, otrzymano również z barwnika krwi po wyeliminowaniu zeń kompleksowo związanego żelaza.

Nasunęło się wówczas zasadnicze pytanie, czy porfiryń można związać z magnezem i przejść w ten sposób do szeregu filin. Laureat Nobla, Richard Willstätter, miał się przekonać, że jest to możliwe, atoli jedynie z zastosowaniem typowych połączeń Grignarda. Nie tylko udało się za pomocą jodku metylo-magnezowego przeprowadzić tzw. etio-porfiryń w etio-filinę, ale powiodło się również związać w analogiczny sposób magnez z odbudowaną porfiryń, pochodzącą z barwnika krwi, i upodobnić ją do filin, wywodzących się z chlorofilu. W ostatnich latach inny, późniejszy laureat Nobla, Hans Fischer, stosując odkształcone alkoholem związki Grignarda zdołał wprowadzić magnez już nawet do najbliższych krewniaków naturalnego chlorofilu, z którego ostrożnie usunięto magnez, mianowicie do metylo-feoforbidów *a* i *b*. Otrzymano w ten sposób po raz pierwszy na drodze sztucznej tzw. chlorofilid (i chlorofil krystaliczny), który z rodzimego chlorofilu był dostępny jedynie na drodze biologicznej, enzymatycznej.

Inny przykład. Jeden z największych naszych chemików, przedwcześnie zgasły Stanisław Kostanecki, trud swego życia poświęcił badaniu barwników roślinnych. Zbadał też wszechstronnie liczne barwniki żółte, zawarte w korach, korzeniach, w różnych rodzajach drewna, tzw. flawony. Przeczuwano już wówczas bliskie pokrewieństwo pomiędzy flawonami i różnokolorowymi barwnikami koron kwiatowych. Znowu przy pomocy

odczynnika Grignarda udało się to pokrewieństwo ponad wszelką wątpliwość udowodnić. Zastosowanie związku magnezo-organicznego w odpowiednim stadium do syntezy pozwoliło po raz pierwszy oglądać wytworzone bez współdziałania rośliny wspaniałe barwniki, których cudowne odcienie podziwiamy w kwieciu róż, maków, ślázów, pelargonij, astrów lub bławatów.

Jeszcze jeden przykład. Do niedawna przedmiotem bardzo intensywnych badań była budowa tzw. steryn oraz kwasów żółciowych. Badania te, niezmiernie skomplikowane, uwikłane w splot hipotez, dla pilnie nawet śledzącego obserwatora przez długi czas z trudem tylko zrozumiałe, zostały słusznie nagrodzone nagrodą Nobla. I znowu trzeba z naciskiem podkreślić, że jedynie reakcja Grignarda pozwoliła laureatowi Nobla H. Wielandowi rzucić pomost pomiędzy te dwie rodziny związków i ustalić ich bardzo bliskie pokrewieństwo chemiczne, a co za tym idzie — także biologiczne. Ten drugi niezmiernie doniosły szczegół został oceniony w całej pełni dopiero niedawno, gdy okazało się, że do tej samej rodziny należy pewna kategoria hormonów, tych zagadkowych motorów życia, wkraczających swym oddziaływaniem nawet w obręb nieuchwytnego, zdawałoby się, świata ludzkiej psychy.

Ale dość już tych przykładów! Pozwoliłem sobie przytoczyć je tutaj, aby na ogólniejszej płaszczyźnie zilustrować olbrzymie znaczenie czynu naukowego V. Grignarda. Nie możemy bowiem nie uznać, że wszystkie wymienione zdobycze zawdzięczamy zasadniczo Grignardowi. Nie ma drugiej reakcji w chemii organicznej, któraby treścią a przede wszystkim zasięgiem stosowalności zbliżała się do grignardowskiej. Nawet głośna metoda syntezy dienowej, odnosząca w ostatnich latach zasłużone triumfy i posiadająca niewątpliwie duże znaczenie także dla przyrody żywej, ustąpić musi przed tym uniwersalnym niemal narzędziem, jakiego dostarczył nauce V. Grignard.

W pobieżnym przeglądzie spuścizny Grignarda zdołaliśmy zaledwie dotknąć wielu działów jego pracy; nie możemy jednak zbyć milczeniem zasług jego w zakresie gazów bojowych. Był to rodzaj pracy na pewno nie idący po myśli jego zamiłowań, był narzucony koniecznością wojenną. V. Grignard — profesor uniwersytetu, kawaler Legii Honorowej, laureat Nobla, był w ciągu pełnych trzech lat wojny rejestrowany u władz wojskowych tylko jako podoficer. Te same jednak władze dały mu możliwość złożenia w ofierze wielkiej swej ojczyźnie tego, co miał najlepszego: mądrości i wiedzy. Od lipca 1915 r. widzimy Grignarda na czele jednej z pracowni paryskich, poświęconych badaniu gazów trujących. Ogromu jego zasług nie można oceniać z tysięcy analiz środków trujących, z licznych projektów i ekspertyz dla fabrykacji gazów lub niezliczonych raportów do władz przełożonych. Trwałe zdobycze dla nauki znalazły swój wyraz w szeregu publikacji, ogłoszonych dopiero po ukończeniu wojny. Co jednak Grignard chciał dać i dał swej ojczyźnie, należy ważyć według owoców,

jakie zostały zdobyte, przede wszystkim świadczy o tym skuteczna przeciwwaga, osiągnięta przeciw naporowi nieubłaganego przeciwnika. Słusznie porównywa się zasługi wojenne Grignarda dla Francji z zasługami Berthelota z okresu wojny roku 1870.

Krótką wzmiankę poświęćmy jeszcze pracy Grignarda w zakresie nomenklatury. Ktokolwiek zetknął się trochę bliżej z bogactwem zjawisk chemii organicznej, wie, jak niezmiernie trudna to sprawa do rozwiązania, jeśli nie beznadziejna. Grignard wcześniej zrozumiał konieczność uporządkowania słownictwa i z własnej inicjatywy podjął się kontynuowania niewdzięcznego dzieła, rozpoczętego w swoim czasie przez komitet genewski i pozostawionego w fragmentach. Praca ta, zrazu nie doceniana, doczekała się uznania dopiero po wojnie. Grignard poświęcił jej wiele serdecznej troski jeszcze nawet w ostatnich latach swego życia, jak między innym świadczą wymownie kartki wielkiego podręcznika chemii organicznej, jaki z jego rąk u schyłku życia miała jeszcze otrzymać nauka francuska.

Co tutaj przedstawiłem, stanowi zaledwie kilka wyjątków z przebogatej spuścizny V. Grignarda. Zdumiewa on rozległością a jednocześnie głębią swych zainteresowań. Śladami jego myśli znaczone są wszystkie rozdziały chemii organicznej. Już dzisiaj nieomal w legendzie urasta on do postaci tytana z bohaterskiego okresu rozwojowego tej nauki. A z drugiej strony czujemy go stale wśród nas, pracujemy jego myślą i jego mocą, żyjemy jego twórczą spuścizną.

Albowiem, jak chyba żaden inny z laureatów Nobla, pozostawił on nam swe czynne ramię, które, gdy mistrza samego zabrakło, jeszcze tworzy i tworzyć będzie nadal nowe, wielkie wartości.

Résumé.

Allocution prononcée le 21. janvier 1937 à l'occasion de la séance solennelle pour rendre hommage à la mémoire des Membres d'Honneur défunts de la Société Chimique de Pologne.

L'auteur exposé un aperçu de l'oeuvre et du mérite scientifique de Victor Grignard ainsi qu'un bref résumé des données biographiques de l'illustre savant.

TADEUSZ URBAŃSKI

Henry Le Chatelier (1850—1936)
twórca teorii wybuchu*).

Henry Le Chatelier — fondateur de la théorie d'explosion*).



Fot. H. Manuel, Paris.

H. Le Chatelier

*) Wygłoszono dn. 21 stycznia 1937 r. na posiedzeniu uroczystym Polskiego Towarzystwa Chemicznego ku czci zmarłych Członków Honorowych Towarzystwa.

Discours prononcé le 21 janvier 1937 à la séance solennelle de la Société Chimique de Pologne pour rendre hommage à la mémoire des Membres d'Honneur défunts de la Société.

Dnia 17 września 1936 r. zmarł Henry Le Chatelier — jeden z tytanów naszej wiedzy, twórca wielu nowych jej dziedzin, wielki myśliciel i pedagog.

Stratę poniosła nie tylko Francja — cały świat naukowy chemiczny odczuł Jego śmierć. Śmierć wielkiego uczonego, którego sława rozbrzmiewała od wielu już lat we wszystkich zakątkach świata.

Henry Le Chatelier urodził się w 1850 r. *) w rodzinie, która już od dwu pokoleń dawała wybitnych techników i inżynierów. Atmosfera rodzinna wycisnęła też piętno na zamiłowaniach Le Chateliera, którego interesowały przede wszystkim zagadnienia z dziedziny techniki.

Ojciec Jego, wychowanek słynnej École Polytechnique, zajmował wybitne stanowisko generalnego inspektora hut i kopalń. Łączyły go serdeczne stosunki z wielkim chemikiem Sainte-Claire Deville m, z którym opracował metodę otrzymywania glinu metalicznego.

Osobistość Sainte-Claire Devilla wywarła też decydujący wpływ na umysł i zamiłowania Henry Le Chateliera.

Po ukończeniu w 1871 r. École Polytechnique Le Chatelier studiował następnie w École des Mines, zapoznając się zarazem z chemią na Sorbonie; po czym pracuje przez kilka lat w kopalniach, a w 1877 r. zostaje zamianowany profesorem chemii ogólnej w École des Mines.

Od tej chwili Le Chatelier poświęca się intensywnej pracy eksperymentalnej w różnych dziedzinach chemii.

W 1896 r. uzyskuje katedrę chemii mineralnej w Collège de France, w 1907 r. — taką samą katedrę w Sorbonie jako następcę Moissana. W 1908 r. powołano go na członka Paryskiej Akademii Nauk.

Jeżeli przyjrzymy się z oddali działalności Le Chateliera, dostrzeżemy tę nadzwyczajną wszechstronność, która cechuje większość genialnych twórców. Górnik z wykształcenia — staje się Le Chatelier jednym z twórców teoretycznych podstaw technologii chemicznej.

Znane są wszystkim jego prace (od 1887) nad równowagą chemiczną, które doprowadziły go do wykrycia znanego *prawa przekory*. W r. 1895 rozpoczyna prace nad stopami metali, prace, które wypełniły wielkie luki, jakie istniały w tej dziedzinie i stały się podstawą współczesnej metalografii; wybitne piętno indywidualne noszą również prace nad budową cementu — prace, które założyły fundamenta pod współczesne pojęcia o budowie chemicznej cementu. W związku ze swymi badaniami Le Chatelier stworzył szereg nowych przyrządów fizycznych — pirometrów, dylatometrów, które tak nieocenione usługi okazały nie tylko w dziedzinie teoretycznej, ale i praktycznej, stając się podstawowymi przyrządami, służącymi do kontroli ruchu fabrycznego.

*) Polska literatura chemiczna posiada piękny opis życia i dzieła H. Le Chateliera, pióra wybitnego historyka chemii prof. J. Zawidzkiego¹⁾. Dlatego też ograniczam się do krótkiej tylko wzmianki biograficznej.

Zmarły wykazał również wybitną działalność pedagogiczną oraz zasłużył się w dziedzinie organizacji pracy osiągając i tu sukces niebywały.

Pierwsza obszerniejsza praca naukowa Le Chateliera, wykonana w ciągu pierwszych lat jego pracy zawodowej-górnicznej, była poświęcona badaniom wybuchu mieszanek gazowych.

Podstawy współczesnej teorii wybuchu związane są nierozdzielnie z nazwiskami dwóch wielkich chemików francuskich: Marcelina Berthelota i Henry Le Chateliera. Drogi, jakimi kroczyli ci dwaj uczeni, były jednak zasadniczo różne.

Podczas gdy Berthelot doszedł do osiągniętych przez siebie wyników w następstwie swych wielkich prac z dziedziny termochemii, gdyż studiowanie zjawiska detonacji było logiczną konsekwencją jego studiów termochemicznych, Le Chatelier stworzył nowy rozdział chemii wychodząc z zupełnie innych założeń — założeń przede wszystkim praktycznych. Widzimy tu cechę twórczości Le Chateliera bardzo charakterystyczną: w pracach swych stawiał on sobie cele przede wszystkim praktyczne, dążył głównie do rozwiązywania zagadnień technologicznych lub z technologią związanych.

Geneza badań nad wybuchami gazowymi jest następująca: jako młody inżynier górniczy Le Chatelier powołany został na członka „Commission du grisou”, utworzonej w 1877 r. pod świeżym wrażeniem wielkiej katastrofy górniczej w St. Etienne (1876 r.), która pociągnęła za sobą 216 ofiar.

Celem komisji było przestudiowanie warunków, w jakich może nastąpić wybuch mieszaniny gazu kopalnianego — metanu z powietrzem, i wyjaśnienie przyczyn niebezpieczeństwa pracy górnika oraz ustalenie środków do zwalczania tego niebezpieczeństwa.

Wprawdzie istniały już badania wielkiego chemika angielskiego Davy'ego (1815 r.), które doprowadziły go do wynalezienia słynnej lampy bezpieczeństwa, a następnie prace Bunsena (1866 r.). Prace te, niezwykle przemyślane, aczkolwiek dawały wiele wytłumaczeń istniejących zjawisk, jednak nie wyjaśniały licznych okoliczności, których objaśnienie było niezbędne, a przede wszystkim nie dawały pełnego obrazu zjawisk.

Badania Le Chateliera i Mallarda ujawniły właśnie, dzięki wielkiej dokładności zastosowanych metod, duże nieścisłości w badaniach poprzedników.

Prace Le Chateliera nad wybuchami mieszanek gazowych stworzyły podstawy teorii wybuchu, podstawy współczesnej nauki o bezpieczeństwie pracy w kopalniach, o bezpieczeństwie pracy we wszystkich dziedzinach technologii, w których spotykamy się z palnymi mieszaninami gazów i par, podstawy teorii funkcjonowania silników spalinowych i zwalczania detonacji, niszczących części silnika; wreszcie w technice wojskowej w dziedzinie zwalczania płomienia wylotowego z broni palnej, płomienia, który

jest wywołany wybuchem mieszaniny spalin prochowych z powietrzem w pewnej odległości od wylotu lufy.

Pracę doświadczalną nad wybuchami mieszanek gazowych rozpoczął Le Chatelier wspólnie z E. Mallardem, znakomitym francuskim krytalografem i mineralogiem.

Jako prezes wspomnianej Komisji Mallard nadał Le Chatelierowi kierunek jego pracy doświadczalnej. Sam będąc wytrawnym eksperymentatorem Mallard wywarł też duży wpływ na swego młodego współpracownika przyzwyczajając go do ścisłości badań doświadczalnych i umiejętnego wyciągania z nich wniosków.

Przystępując do nowej, zupełnie wówczas nieznannej dziedziny chemii autorzy wkrótce opanowali pierwsze trudności i w 1880 r. zgłoszony został do Paryskiej Akademii Nauk pierwszy komunikat z rozpoczętych badań. Prace te, początkowo ogłaszane wspólnie, przejął następnie całkowicie Le Chatelier ogłaszając je przez 20 lat (do 1900 r.).

Działalność Le Chateliera w dziedzinie teorii wybuchu nie ograniczyła się jednak na tym. Stwarzając klasyczną już dzisiaj szkołę w dziedzinie badania wybuchów mieszanek gazowych wykształcił on szereg uczniów, z których ostatnio na pierwszy plan wysunął się wybitny już dzisiaj badacz wybuchów gazowych — Paul Laffitte, dawny asystent Le Chateliera, obecny profesor Uniwersytetu w Nancy.

Nadzwyczajna prostota a zarazem nowoczesność metod badania wybuchów mieszanek gazowych, podana i opracowana przez Mallarda i Le Chateliera, zyskała im wielką popularność i zjednała licznych naśladowców, że wspomnę o angielskiej szkole badaczy, założonej przez H. Dixona, a kontynuowanej następnie przez W. A. Bone'a, C. Cambella, R. V. Wheelera i wielu innych.

Pierwsze interesujące nas tu badania Le Chateliera i Mallarda zostały zebrane w *Annales des Mines* w 1883 r. w pracy, zatytułowanej: „*Recherches expérimentales et théoriques sur la combustion des mélanges gazeux explosifs*”.

Piękna ta, klasyczna monografia stała się pierwowzorem wszystkich niemal prac późniejszych, wykonywanych w różnych krajach przez różnych autorów.

Monografia Mallarda i Le Chateliera zawiera trzy rozdziały: 1. o temperaturach zapłonu mieszanek powietrza z gazem palnym; 2. o szybkości, z jaką płomień posuwa się wzdłuż wspomnianych mieszanek; 3. o ciśnieniu, wytwarzającym się przy spalaniu się (wybuchu) mieszanek.

We wszystkich tych rozdziałach autorzy doszli do niezwykle ważnych spostrzeżeń, które miały doniosłe znaczenie zarówno teoretyczne jak i praktyczne.

Autorzy ustalili więc, że mieszaniny metanu z powietrzem zapalają się już po ogrzaniu do temperatury około 650° (przez zetknięcie ze ściankami naczynia, ogrzanymi do tej temperatury). Było to w zupełnej sprzeczności z liczbami 1000—1200 $^{\circ}$, podawanymi przez poprzednich badaczy (Davy). Tak wielka różnica między liczbami tłumaczy się zjawiskiem opóźnienia zapalenia, zauważonym po raz pierwszy przez Le Chateliera i Mallarda. Opóźnienie trwa tym krócej, im wyższa jest temperatura, do której ogrzewa się mieszankę. W 1000 $^{\circ}$ zapalenie następuje niezwłocznie — tj. bezpośrednio po zetknięciu się mieszanki ze ściankami ogrzanego do tej temperatury naczynia. W temperaturze 650° — zapalenie następuje po znacznie dłuższym okresie czasu — rzędu 10 sek.

Spostrzeżenie to posłużyło następnie Komisji Materiałów Wybuchowych (Commission des substances explosives), której przewodniczył Berthelot, do wyprowadzenia niezwykle ważnego wniosku, mającego pierwszorzędne znaczenie dla bezpieczeństwa pracy w kopalni (sprawozdanie Komisji Berthelota, ogłoszone w Annales des Mines za 1888 r. oraz rozporządzenie francuskiego Ministerstwa Robót Publicznych z 16. XI 1888 r.).

Mianowicie, jeżeli materiał wybuchowy wykonywuje pracę rozsadzania pokładu węgla, produkty wybuchu, mające początkowo bardzo wysoką temperaturę, ziębią się znacznie wskutek wykonywania pracy i w chwili zmieszania z powietrzem i metanem mogą mieć temperaturę niższą od temperatury, wywołującej szybkie zapalenie mieszaniny metanu z powietrzem. Warunkiem koniecznym uniknięcia zapalenia metanu jest, zdaniem Komisji, użycie materiałów wybuchowych, których temperatura detonacji byłaby możliwie niska a płomień detonacji krótkotrwały. Doświadczenia pozwoliły Komisji na wypowiedzenie przypuszczenia, że w normalnych warunkach pracy te materiały wybuchowe są bezpieczne, których temperatura detonacji jest niższa niż 2200° .

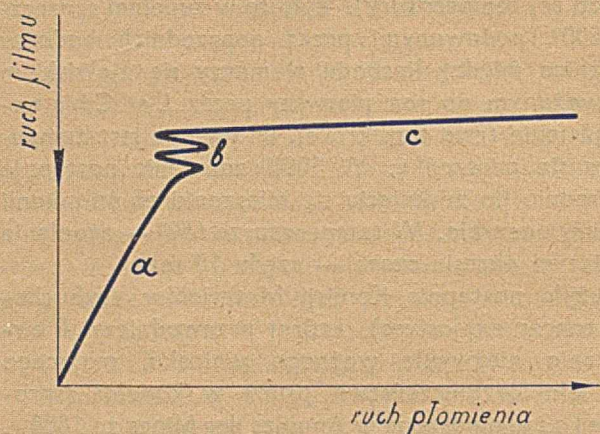
Warunkom takim odpowiadały amonosaletrzane materiały wybuchowe, które wówczas dopiero zaczęły zdobywać prawa obywatelstwa w kopalniach węgla. Dzięki tak ważnym zaletom stały się one wówczas i są do chwili obecnej najbardziej używanym rodzajem materiałów wybuchowych górniczych.

Badania Mallarda i Le Chateliera doprowadziły również do udoskonalenia lampy górniczej Davy'ego.

W drugiej części swej monografii autorzy badali prędkość poruszania się płomienia wzdłuż rury, wypełnionej mieszanką gazową. Ruch płomienia obserwowali kilku metodami. Najchętniej sposobem, na ówczesne czasy zupełnie nowym, stanowiącym po dziś dzień najlepszy i najprostszy w zastosowaniu do doświadczeń tego rodzaju, mianowicie metodą rzucania obrazu na film fotograficzny, poruszający się ruchem ciągłym.

W wyniku tych doświadczeń spostrzegli oni, że mogą istnieć trzy rodzaje ruchu płomienia (rys. 1): 1. o małej szybkości (mouvement uniforme) rzędu

kilku do kilkudziesięciu m/sek (odcinek *a* na rys. 1); 2. o szybkości zmiennej, polegającej na szybkim wahaniu płomienia (mouvement vibratoire) (odcinek *b*); 3. o szybkości stałej rzędu 2000 m/sek. (odcinek *c*).



Rys. 1.

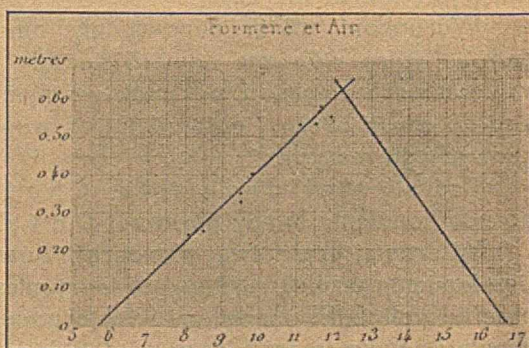
Ruch „powolny” charakteryzuje zwykłe palenie się gazu, w którym płomień posuwa się od warstwy do warstwy przez przewodnictwo ciepłe.

Okazało się przy tym, że szybkość postępowania płomienia zależy w dużym stopniu od składu mieszanki gazowej.

W przypadku mieszanin metanu z powietrzem, zawierających mniej niż 5% CH_4 oraz więcej niż 16% CH_4 szybkość postępowania płomienia jest równa zero. Płomień w tych mieszkach nie tylko nie porusza się naprzód, lecz gaśnie. Szybkość jest najwyższa w mieszaninach, zawierających 11–12% CH_4 . Wodór wykazał znacznie szersze granice: mieszanki palne zawierają 6–80% H_2 , z maksymalną szybkością w pobliżu 40% H_2 . Obserwacje te Le Chatelier i Mallard przedstawili z pomocą wykresu (rys. 2 — oś rzędnych podaje szybkość w m/sek., oś odciętych — % -ową zawartość metanu w powietrzu).

Zauważone przez tych autorów zjawisko miało ogromne znaczenie praktyczne: stało się jasnym, że niebezpieczeństwa zapalenia się w kopalni mieszaniny metanu z powietrzem można uniknąć przede wszystkim drogą obniżenia zawartości CH_4 poniżej 5% — a więc przez dobrą wentylację i wdmuchiwanie w atmosferę podziemi odpowiedniej ilości świeżego powietrza.

Ruch bardzo szybki płomienia palącej się mieszanki gazowej, wielokrotnie przekraczający szybkość ruchu powolnego, jest cechą charakterystyczną odkrytej niezależnie



Rys. 2.

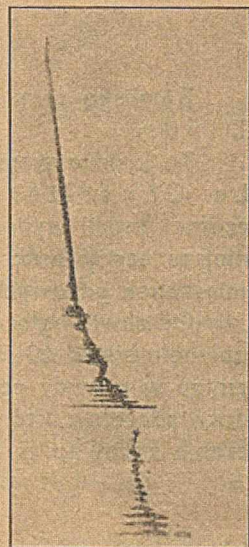
i w tym samym czasie (1882 r.) przez Berthelota i Vieille'a fali detonacji. O ile zasługą tych badaczy było odkrycie samej fali detonacji

i głębokie ujęcie jej istoty, o tyle wielką zasługą Mallarda i Le Chateliera było uchwycenie zjawisk, poprzedzających powstanie fali detonacji, oraz uchwycenie ruchu samej fali detonacji. Postępowanie płomienia fali detonacji (czoła detonacji) tłumaczy się zgodnie według wszystkich czterech autorów tym, że wielkie ciśnienie, które w nim panuje, podnosi temperaturę sąsiednich niespalonych warstw mieszanki gazowej nie przez przewodnictwo cieplne, jak przy ruchu powolnym, lecz przez sprężenie adiabatyczne. Ten pogląd ulegając pewnym tylko uzupełnieniom, opartym na współczesnej teorii reakcji łańcuchowych, przetrwał do dzisiejszego dnia.

Le Chatelier i Mallard znajdują, że przejście od palenia się powolnego do detonacji czasami odbywa się bezpośrednio (rys. 3), czasami zaś poprzez ruch wahadłowy płomienia, polegający na gwałtownym i częstym drganiu płomienia naprzód i wstecz. Ruch ten może zakończyć się zgaszeniem płomienia, jeżeli intensywność palenia się była niedostateczna (rys. 4).



Rys. 3.

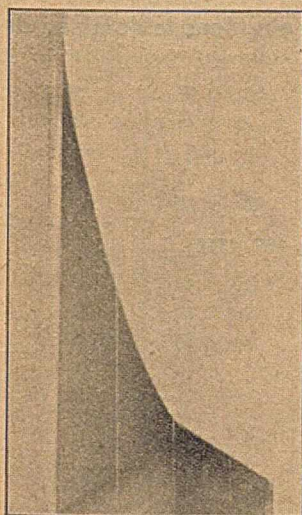


Rys. 4.

Wykazali też, że ruch płomienia przy detonacji charakteryzuje się wyjątkową stałością mając jedną i tę samą wartość na początku swego powstania i w chwili jej przerwania.

W dalszych swych badaniach ogłoszonych w 1900 r. Le Chatelier udowodnił ostatecznie, że fala detonacji ma istotnie charakter fali — może ulegać odbiciu, załamaniu itd.

Tak więc wszędzie tam, gdzie powolne palenie się przelastcza się w falę detonacji, powstaje inna fala — wsteczna (*onde rétrograde*) idąca w kierunku wprost przeciwnym do fali detonacji z nieco mniejszą szybkością (rys. 5). Gdy fala detonacji dochodzi do końca rury, w której zamknięta jest mieszanka gazowa, odbija się o zaporę i cofa dając *falę odbitą* (*onde réfléchie*). Wreszcie, jeżeli dwie fale detonacyjne (lub wsteczne czy też odbite) idą w kierunkach sobie przeciwnych, zderzają się tworząc dwie rozchodzące się fale zderzeniowe (*onde prolongée*).



Rys. 5.

Dla mieszaniny stechiometrycznej acetyleny z tlenem ($C_2H_2 + 2\frac{1}{2} O_2$)
 L e C h a t e l i e r znajduje następujące liczby:

prędkość fali detonacji	2990 m/sek.
„ „ wstecznej	2300 „
„ „ odbitej	2250 „
„ „ zderzeniowej	2050 „

Zjawisko to niezależnie wykrył w tym czasie angielski badacz H. B. D i x o n.

Ta krótka wzmianka nie może, oczywiście, odtworzyć ogromu zasług L e C h a t e l i e r a jako współtwórcy (obok B e r t h e l o t a) współczesnej teorii wybuchu, jednak udało mi się, sądzę, przedstawić najważniejsze etapy prac tego wielkiego chemika w dziedzinie teorii wybuchu mieszanek gazowych.

Od chwili ogłoszenia pierwszej pracy L e C h a t e l i e r a o wybuchach upłynęło blisko 60 lat, a mimo to badania licznych następców nie wniosły zmian w prawdy ogłoszone przez niego: zgromadzono olbrzymi materiał doświadczalny, który prawdy te jedynie potwierdził i wzmocnił ich znaczenie zarówno w teorii jak i w praktyce.

R é s u m é.

Discours prononcé le 21 janvier 1937 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 de brèves données biographiques et un aperçu de l'oeuvre et du mérite scientifique de Henry Le Chatelier dans le domaine de la théorie d'explosion.

PRZYPISY.

¹⁾ J. Zawidzki. Henry Le Chatelier. Roczniki Chem. 2, 107 (1922).

KAZIMIERZ KARCZEWSKI.

Napięcia elektryczne na granicy dwu ciekłych faz. VII.

Sur les tensions électriques dans la zone de contact de deux phases liquides. VII.

(Otrzymano 27. XII. 1936 r.).

W pracy niniejszej chodziło mi o zbadanie napięć elektrycznych, powstających na granicy dwu ciekłych faz z udziałem kwasu solnego i wodorotlenku potasu. Jedną fazę stanowił obecnie alkohol izo-amyłowy, drugą zaś roztwór wodny chlorowodoru lub wodorotlenku potasu w zmienionych stężeniach. Schemat układu był następujący:

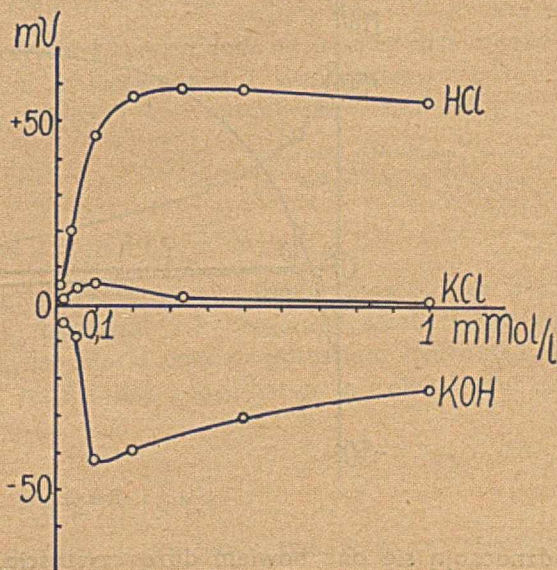
Ag, AgCl, 0,01n KCl | izo-pentanol | roztwór wodny | 0,01n KCl, AgCl, Ag.

Aparatura i sposób mierzenia były takie same, jak w pracy III pod tym samym tytułem¹⁾.

Wyniki pomiarów przedstawiłem w tablicy 1 i na rysunkach 1, 2, 3 i 4. Stężenie elektrolitu w fazie wodnej jest zaznaczone na rysunkach na osi X w milimolach na liter, w skali kolejno dziesięciokrotnie skracanej.

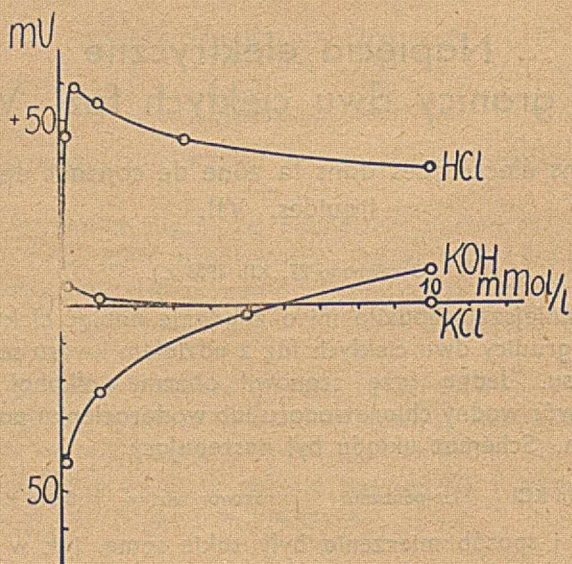
Tablica 1.

Stężenie w mMol/l	Napięcie, mVolt		
	HCl	KCl	KOH
1000	-29	-8	+66
333	-10	—	—
100	+ 5.5	-4	+61
33	+22	—	—
10	+37	0	+ 9
5	—	—	- 3
3,333	+45	—	—
1	+55	+0.5	-23
0,5	+58	—	-31
0,333	+59	+2	—
0,2	+57	—	-39
0,1	+46	+6	-42
0,05	—	+5	- 9
0,033	+20	—	—
0,02	+14	—	—
0,01	+10	+1	- 5
0,001	+ 5	—	—



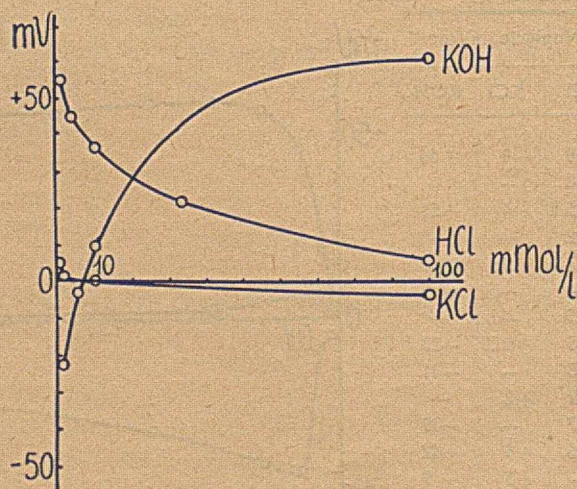
Rys. 1.

W tabelicy i na rysunkach zamieściłem także dla porównania dane, odnoszące się do roztworu chlorku potasu, który był zbadany poprzednio²⁾.



Rys. 2.

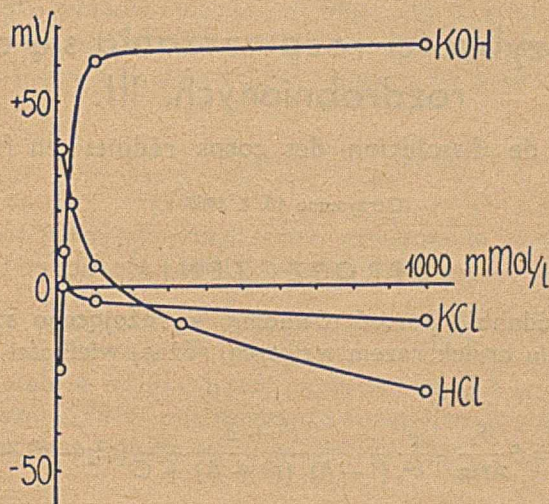
Kwas solny i wodorotlenek potasu, użyte przeze mnie do tych doświadczeń, pochodziły od firmy Eka (Elektrokemiska Aktiebolaget Sverige, Bohus),



Rys. 3.

odznaczają się one bowiem dużą czystością. Małe zakłócenie przebiegu krzywej, odnoszącej się do roztworów KOH, w stężeniach poniżej 0,01

mMol na litr pochodzi zapewne od działania dwutlenku węgla z powietrza. Ponadto krzywa KOH posiada w zakresie stężeń od 100 mMol na litr



Rys. 4.

w dół do 10 mMol na litr bardzo stromy spadek, i w zakresie tym trudno jest w ogóle mierzyć napięcia, ponieważ pojedyncze wielkości napięć tak samo stale opadają i trudno dają się uchwycić.

Streszczenie.

Zmierzyłem napięcia elektryczne, powstające na granicy faz: alkohol izo-amyłowy/woda z udziałem chlorowodoru i wodorotlenku potasu. Wyniki pomiarów podałem w tablicy 1 i na rysunkach 1, 2, 3 i 4.

Pracownia Chemiczna
Gimn. im. Sułkowskich w Rydzynie.

Summary.

Electric potentials at the interface of two liquid phases have been measured. The liquid phases consisted of: iso-amyl alcohol and an aqueous solution of either hydrochloric acid or potassium hydroxide in various concentrations. The results are represented in table 1 and on figures 1, 2, 3 and 4.

PRZYPISY.

¹⁾ K. Karczewski, Roczniki Chem., 16, 254 (1936); ²⁾ K. Karczewski, Roczniki Chem. 16, 560 (1936).

O szybkości rozpuszczania się ciał rozdrobnionych. III.

Sur la vitesse de dissolution des corps réduits en fragments. III.

(Otrzymano 16. I. 1937 r.)

UPROSZCZENIA.

Ostatnio podana¹⁾ postać równania, wyrażającego szybkość rozpuszczania się wielu bryłek razem wziętych, różnej wielkości i kształtu, jest następująca:

$$-\frac{dr}{dt} = \xi \frac{F_1}{4r^2\pi} \cdot \frac{\rho'}{a_1^3(1-A)} \frac{r^3 + B}{(r^3 + B) + C} (a_1^3 - a^3 + r^3) \quad (1)$$

a i r oznaczają promienie kul równoważnych z rozpuszczającymi się bryłkami na początku procesu oraz w chwili t , a_1 oznacza promień kuli, po której rozpuszczeniu się w użytej objętości rozpuszczalnika stan nasycenia może być osiągnięty, A , B , C oraz ξ są stałymi, ρ' , oznacza stałą szybkości procesu, wreszcie F_1 łączną powierzchnię równych kulek, których liczba (σ) jest równa liczbie bryłek rozpuszczających się na początku procesu. Zatem F_1 nie oznacza powierzchni rzeczywistej; by dojść do znaczenia tej wielkości, należy w myśli zamienić najpierw rozpuszczające się bryłki na kulki, te zaś następnie wyrównać, jeśli bryłki były nierówne. W przypadku, gdy bryłki rozpuszczające się są gotowymi kulkami, współczynnik ξ jest równy jedności; w ogólniejszym przypadku, gdy bryłki mają kształty dowolne, wartość jego jest zawsze większa od jedności, zależna od stosunku, zachodzącego między powierzchnią rzeczywiście rozpuszczających się bryłek, a powierzchnią kul, utworzonych w myśli z tychże bryłek. Zauważmy, że wartość ξ wtedy tylko może być stałą, gdy kształty bryłek w ciągu procesu są niezmiennie, to znaczy, gdy bryłki w każdej chwili procesu są podobne do swych postaci pierwotnych, oczywiście przy jednoczesnym zachowaniu wzajemnych wymiarowych stosunków²⁾. Jeśli jednak bryłki mają postać, przypuśćmy, wydłużonych słupów, lub też są cienkimi płytkami, wtedy zawsze wartość współczynnika ξ musi się w ciągu procesu zwolna powiększać; bowiem słupy skutkiem równomiernego rozpuszczania wydłużą się z czasem jeszcze bardziej, płytki zaś przyjmą ostatecznie postać cienkich blaszek. Z drugiej strony jednak więcej eksponowane części bryłek, np. ostre krawędzie oraz naroża, są silniej atakowane przez rozpuszczalnik, przeto rozpuszczają się prędzej: dzięki właśnie tej okoliczności mamy do czynienia z pewnego rodzaju kompensacją. Jeśli więc nie będziemy

doprowadzali skutkiem długotrwałego procesu do zbyt wydatnego zdeformowania rozpuszczanych bryłek, wtedy zawsze współczynnik ξ możemy rozpatrywać jako wartość niezmienną. Ponieważ stosunek powierzchniowy $F_1/4r^2\pi$ jest stały i według uzasadnień podanych w części I³) równy trzeciemu pierwiastkowi z liczby rozpuszczających się bryłek (σ), przeto wyrażenie

$$\xi \frac{F_1}{4r^2\pi} \cdot \frac{\rho'}{a^3_1} = \xi \sqrt[3]{\sigma} \cdot \frac{\rho'}{a^3_1} = K \quad (2)$$

będziemy rozpatrywali jako niezienne, uważając je za współczynnik szybkości. Zaznaczmy ponadto dla skrótienia, że

$$a^3_1 - a^3 = c$$

oraz pomińmy stałą A , ile że wartość jej według danych w części II (tablice) jest bardzo nieznaczna w porównaniu do jedności, a wtedy zamiast (1) możemy napisać, popełniając tylko minimalny błąd

$$-\frac{dr}{dt} = K \frac{r^3 + B}{r^3 + B + C} (c + r^3) \quad (3)$$

Zważmy dalej, że ostatecznie i stałą B możnaby pominąć. Wartość tej stałej jest na ogół niewielka (część II, tablice), przeciętnie o cały rząd wielkości niższa od połowy początkowej wartości sześciangu promienia kuli równoważnej (a^3). Zanedbawszy tedy jeszcze B , mamy zamiast (3)

$$-\frac{dr}{dt} = K \frac{r^3}{r^3 + C} (c + r^3) \quad (3a)$$

gdzie jednak wartość C nie jest stała, jeśli B jest odmienne od zera, lecz wartością, z wolna zmieniającą się w ciągu procesu. Uproszczenie polegałoby zatem na wprowadzeniu zamiast C przeciętnej niezmienniej C' . Z niżej przytoczonego zestawienia jest widoczne, że powyższe uproszczenie można rozpatrywać jako dopuszczalne. W zestawieniu porównane są zmieniające się z upływem czasu procesu wartości czynników ułamkowych prawych stron równań (3) tudzież (3a), mianowicie

$$\frac{r^3 + B}{r^3 + B + C} \quad \text{oraz} \quad \frac{r^3}{r^3 + C'}$$

przy czym za C' użyto w rachunku obliczonej średniej C po opuszczeniu B . Znane z doświadczenia sześciangy (r^3) oraz obliczone wartości stałych B i C wzięto z części II, gdzie podane są w tablicach 1-szej i 7-mej; uwzględniono przy tym rozmyślnie przypadki, w których stała B ma wartość stosunkowo dużą.

2 nierówne kulki (Część II. Tabl. 1.)				7 nieforemnych bryłek (Część II. Tabl. 7.)		
Czas	r^3	$\frac{r^3 + B}{r^3 + B + C}$ $B = 72$ $C = 49,29$	$\frac{r^3}{r^3 + C'}$ $C' = 41$	r^3	$\frac{r^3 + B}{r^3 + B + C}$ $B = 45$ $C = 34,72$	$\frac{r^3}{r^3 + C'}$ $C' = 29,53$
0	951,73	0,954	0,960	1577,83	0,979	0,982
1	—	—	—	1051,19	0,969	0,973
2	661,13	0,937	0,942	750,85	0,958	0,964
4	490,64	0,918	0,923	435,22	0,933	0,936
6	384,41	0,903	0,904	270,20	0,901	0,905
8	311,74	0,886	0,884	176,90	0,865	0,857
10	260,30	0,871	0,864	119,48	0,826	0,802
12	222,81	0,851	0,845	82,18	0,786	0,736
14	194,80	0,844	0,826			

Pominąwszy ostatnie pozycje zestawienia, gdzie sześciiany r^3 są już niewielkie, znajdujemy tylko nieznaczne różnice między odpowiednimi wartościami porównywanych wyrażeń, to też możemy śmiało uproszczone równanie (3a) uważać za wystarczające do wyliczeń szybkości. Po scałkowaniu (3a) mamy

$$K = - \left(1 - \frac{C'}{c}\right) \frac{\sqrt[3]{c}}{3ct} \left[\ln \frac{r + \sqrt[3]{c}}{a + \sqrt[3]{c}} + \frac{1}{2} \ln \frac{a^2 - a\sqrt[3]{c} + \sqrt[3]{c^2}}{r^2 - r\sqrt[3]{c} + \sqrt[3]{c^2}} \right] - \sqrt{3} \left(\operatorname{arctg} \frac{2a - \sqrt[3]{c}}{\sqrt[3]{c}\sqrt{3}} - \operatorname{arctg} \frac{2r - \sqrt[3]{c}}{\sqrt[3]{c}\sqrt{3}} \right) + \frac{C'}{c} \frac{a^2 - r^2}{2t a^2 r^2} \quad (4)$$

a gdy jeszcze $c = a^3 - a^3 = 0$, czyli gdy bryłki rozpuszczamy nie w dowolnej objętości rozpuszczalnika, lecz tak dobranej, by po zupełnym rozpuszczeniu się bryłek stan nasycenia roztworu mógł być osiągnięty, wtedy wyrażenie na współczynnik K jest prostsze

$$K = \frac{a^2 - r^2}{2t a^2 r^2} + C' \frac{a^5 - r^5}{5t a^5 r^5} \quad (4a)$$

W obu przypadkach czynniki C'/c lub C' można łatwo obliczyć sposobem interpolacyjnym, przyjmąwszy oczywiście z góry, że współczynnik K w równaniu (3a) jest istotnie niezmienny. Stosowanie interpolacji, gdyby na przykład chodziło o stwierdzenie słuszności danego równania kinetycznego, nie byłoby rzeczą wskazaną; w naszym przypadku jednak mamy do czynienia z ustalonym już, ogólnie rzecz biorąc, wzorem kinetycznym; zatem chodzi nie tyle o stały współczynnik K , ile raczej o możliwość obliczania na

podstawie średniej K stałej szybkości procesu (ρ'); w każdym razie dopiero wtedy, gdy ta wielkość (ρ') jest zgodna lub nadaje się do porównania z ostatecznymi wynikami innych doświadczeń, wykonanych w warunkach analogicznych, można mieć podstawę do oceny poprawności czy też dopuszczalności wprowadzonych wyżej uproszczeń.

Jako przykład, że stałą B można bez popełnienia większego błędu pominąć, niechaj posłuży doświadczenie, którego wyniki zebrano w tabl. 1. Doświadczenie polegało na równoczesnym rozpuszczaniu czterech różnej wielkości kulek, sporządzonych z kryształów soli kamiennej. Ponieważ każda z czterech kulek była oddzielnie ważona, przeto można było w tym przypadku obliczyć stałą B oraz C^4).

Po uwzględnieniu tedy tych danych obliczono właściwe wartości współczynnika K ; są one podane w czwartej kolumnie tablicy 1. W kolumnie piątej natomiast zestawiono wartości K , obliczone na podstawie wzoru (4), zatem z pominięciem stałej B , wartość zaś wyrazu C'/c wyliczono sposobem interpolacyjnym. Jak widać, różnica między średnimi wartościami współczynnika K jest nieznaczna, również wyliczone ostatecznie wartości stałej szybkości ρ' różnią się bardzo niewiele między sobą.

W pewnych razach można także i stałą C , lub C' pominąć; ma to miejsce wtedy, gdy różnice między wymiarami rozpuszczanych bryłek są bardzo nieznaczne. Jako przykład może posłużyć doświadczenie z dwiema nierównymi kostkami (wyniki zebrano w tablicy 5). Współczynnik K jako też i stałą ρ' obliczono w tym przykładzie według (4a), przyjąwszy przy tym, że wartość C' jest równa zero. Tu nadmienię, że doświadczenia, których wyniki podaję niżej, wykonałem z bryłkami, sporządzonymi z kryształów soli kamiennej, stosując metodę, krótko opisaną w części II⁵), dokładniej zaś w rozprawce pt. „O szybkości rozpuszczania się ciał stałych”⁶).

Rozpatrzmy wreszcie na jakimś prostym przykładzie bliższe właściwości współczynnika ξ , którego wartość uważamy za niezmienną z racji, podkreślonej na początku tegoż rozdziału. Dajmy na to, że chodzi o wyznaczenie współczynnika ξ w przypadku, gdy rozpuszczamy dwie tylko bryłki, mianowicie kulkę i kostkę. Na podstawie równania (1) (części II) oraz równania (1), podanego na początku*), można napisać

$$\frac{P}{4r^2\pi} = \xi \frac{F_1}{4r^2\pi} \frac{r^3 + B}{r^3 + B + C} \quad (5)$$

Gdy przyjmiemy jeszcze, że bok kostki jest równy średnicy kulki, wtedy stosunek powierzchniowy $P/4r^2\pi$ jest niezmienny w ciągu procesu, zatem stałe B oraz C są równe zero, a więc:

$$P = \xi F_1 \quad (6)$$

*) Stałą A opuszczamy.

gdzie P oznacza sumę powierzchni kulki i kostki, zaś F_1 powierzchnię dwu równych (w myśli wyrównanych) kulek o łącznej objętości tak wielkiej, jak objętość rozpuszczających się bryłek. Mamy więc według (6)

$$\xi = \frac{4 r_1^2 \pi + 6 (2 r_1)^2}{2 \cdot 4 r_2^2 \pi}$$

bok kostki bowiem, jak zaznaczono, jest równy średnicy kulki ($2 r_1$), zaś r_2 oznacza promień kulki wyrównanej. Ponieważ objętość wyrównanych kulek jest równa objętości rozpuszczanych bryłek, przeto po uproszczeniu

$$\xi = \sqrt[3]{\frac{1 + \frac{6}{\pi}}{2}} \quad (7)$$

Gdy kulka jak i kostka mają wymiary dowolne, wartość spólczynnika ξ równa się obliczonej, jest bowiem niezależną od stałych B oraz C (prawa strona (5)), mających w tym ogólniejszym przypadku wartości odmienne od zera. Ponieważ 1 oraz $6/\pi$ (wzór (7)) oznaczają kolejno trzecie potęgi wartości stosunków, zachodzących między powierzchniami rozpuszczanych bryłek a powierzchniami równoważnych z bryłkami kulek, mianownik zaś pod znakiem pierwiastka (7) jest równy liczbie rozpuszczanych bryłek, przeto spólczynnik ξ można rozpatrywać jako pewnego rodzaju wartość średnią. Niechaj σ wyraża liczbę bryłek, zaś u_1, u_2, \dots kolejno trzecie potęgi odpowiednich stosunków powierzchniowych, wtedy ogólnie

$$\xi = \sqrt[3]{\frac{u_1 + u_2 + \dots}{\sigma}} \quad (8)$$

Od razu widoczne, że możliwość określenia ξ zależy od możliwości wyznaczenia powierzchni rozpuszczanych bryłek.

Doświadczenia wykonałem z kulkami oraz kostkami, przeto w każdym podanym przykładzie spólczynnik ξ jest wielkością dokładnie określoną.

Znaczenie poszczególnych pozycji tablic jest następujące: w pierwszej kolumnie podany jest czas, w drugiej łączna waga bryłek rozpuszczanych, w trzeciej promień kuli równoważnej z bryłkami, w ostatniej wreszcie spólczynnik szybkości K , obliczony według (4) lub (4a). Nad każdą tablicą wyszczególniono postać geometryczną oraz liczbę σ rozpuszczanych bryłek; podano nadto wagę wody, użytej do doświadczenia, średnią temperaturę pomiarów oraz różnicę $a_1^3 - a^3 = c$. Wartości spólczynnika ξ tudzież wartość stałej szybkości procesu g' , obliczonej według (2), podane są u spodu każdej tablicy; natomiast interpolacyjnie obliczone wartości czynnika C'/c lub stałej C' podane są w ostatniej kolumnie tablic u góry.

Tablica 1.

Kulki nierówne, $\sigma = 4$.Waga wody = 38,3 g, $c = 455,57$

Temp. = 18,4°.

Czas mi- nuty	Waga bryłek g	Promień kuli równo- ważnej mm	K	
			B = 22 C = 9,58	B = 0 C'/c = 0,025
0	9,541	10,163	—	—
2	5,545	8,481	0,000 676	0,000 677
5	2,768	6,728	672	674
8	1,486	5,468	660	664
12	0,610	4,064	663	673
			0,000 668	0,000 672
$\xi = 1$			$q' = 0,63$ mm/min.	$q' = 0,64$ mm/min.

Tablica 2.

Kulki nierówne, $\sigma = 5$.Waga wody = 35,5 g, $c = 0$.

Temp. = 18°.

Czas mi- nuty	Waga bryłek g	Promień kuli równo- ważnej mm	K	
			B = 0 C' = 42	
0	11,994	10,968	—	
2	7,342	9,313	0,000838	
5	4,398	7,851	837	
10	2,484	6,489	839	
15	1,677	5,693	842	
20	1,250	5,162	843	
25	0,997	4,787	838	
30	0,841	4,519	824	
			0,000837	
$\xi = 1$			$q' = 0,65$ mm/min.	

Tablica 3.

Kulki nierówne, $\sigma = 8$.Waga wody = 36,4 g, $c = 557,03$

Temp. = 19°.

Czas mi- nuty	Waga bryłek g	Promień kuli równo- ważnej mm	K	
			B = 0 C'/c = 0,049	
0	7,950	9,563	—	
2	3,555	7,319	0,00103	
4	2,015	6,052	91	
6	1,114	4,967	90	
8	0,582	4,001	92	
10	0,260	3,058	99	
			0,00095	
$\xi = 1$			$q' = 0,68$ mm/min.	

Tablica 4.

Kulka i kostka, $\sigma = 2$.Średnica kulki = 14,7 mm, bok kostki = 19,9 mm.
Waga wody = 36,5 g, $c = 393,54$ Temp. = 18,5°.

Czas mi-nuty	Waga bryłek g	Promień kuli równo-ważnej mm	K B = 0 C'/c = 0,0429
0	9,472	10,138	—
2	5,637	8,528	0,000685
5	2,955	6,876	679
8	1,656	5,669	676
11	0,938	4,691	680
14	0,499	3,801	700

$$\xi = \sqrt[3]{\frac{1 + \frac{6}{\pi}}{2}} \quad q' = 0,68 \text{ mm/min.}$$

Tablica 5.

Kostki nierówne, $\sigma = 2$.Waga wody = 22,2 g, $c = 0$ Temp. = 19°.

Czas mi-nuty	Waga bryłek g	Promień kuli równo-ważnej mm	K B = 0 C' = 0
0	7,947	9,562	—
5	2,508	6,510	0,00127
10	1,355	5,302	123
15	0,866	4,567	123
20	0,622	4,090	122
25	0,483	3,759	120

$$\xi = \sqrt[3]{\frac{6}{\pi}} \quad q' = 0,69 \text{ mm/min.}$$

Tablica 6.

Kostki nierówne, $\sigma = 2$.Waga wody = 41,3 g, $c = 465,8$ Temp. = 18°.

Czas mi-nuty	Waga bryłek g	Promień kuli równo-ważnej mm	K B = 0 C'/c = 0,01836
0	10,527	10,502	—
2	6,045	8,729	0,000664
5	3,097	6,984	640
10	1,098	4,943	634
15	0,332	3,318	651

$$\xi = \sqrt[3]{\frac{6}{\pi}} \quad q' = 0,67 \text{ mm/min.}$$

Tablica 7.

Kostki nierówne, $\sigma = 3$.
 Waga wody = 36,8 g, $c = 579,62$ Temp. = 17,5°.

Czas mi- nuty	Waga bryłek g	Promień kuli równo- ważnej mm	K B = 0 C'/c = 0,012
0	7,877	9,534	—
2	3,913	7,551	0,000837
4	2,133	6,168	809
6	1,157	5,030	801
8	0,610	4,064	794
10	0,288	3,164	800
12	0,115	2,330	823

$$\xi = \sqrt[3]{\frac{6}{\pi}} \quad \varrho' = 0,66 \text{ mm/min.}$$

Wyniki doświadczeń są widocznie dostatecznie z sobą zgodne, jeśli uwzględnić odnośne temperatury pomiarów, można więc zamiast właściwego równania (3) stosować równanie uproszczone (3a), uważając je za ogólny podstawowy wzór do oznaczenia szybkości rozpuszczania.

Zusammenfassung

Es wird gezeigt, dass die früher abgeleitete¹⁾ allgemeine kinetische Gleichung für die Auflösungsgeschwindigkeit von vielen Partikeln, Klumpen, Kristallbrüchen etc.

$$-\frac{dr}{dt} = \xi \frac{F_1}{4r^2\pi} \cdot \frac{\varrho'}{a_1^3} \frac{r^3 + B}{(1 - A)(r^3 + B) + C} (a_1^3 - a^3 + r^3) \quad (1)$$

sich bedeutend vereinfachen lässt. A, B und C sind prinzipiell unbekannte Konstanten. Die zwei ersten kann man nach dem Verfasser ausser Acht lassen, A, weil sie sehr klein gegen eins ist, und B, weil dieselbe nur untergeordnete Werte gegen den halben Wert von a^3 aufweist. Es bleibt nur die Konstante C, die aber nach Ausführung der Integration leicht durch Interpolation erfassbar ist. Der konstante Koeffizient ξ ist nur abhängig von den Verhältnissen der Oberflächen der einzelnen Partikeln und der Oberflächen der Kugeln, die mit den entsprechenden Partikeln gemeinsame Volumina haben. Sind u_1, u_2, \dots die dritten Potenzen der erwähnten Oberflächenverhältnisse und σ die anfängliche Zahl der Partikeln, so gilt

$$\xi = \sqrt[3]{\frac{u_1 + u_2 + \dots}{\sigma}}$$

Nach früheren Erörterungen des ersten Teiles dieser Arbeit ²⁾ ist das Oberflächenverhältnis $F_1/4 r^2\pi$ immer konstant und der kubischen Wurzel von σ gleich. Daher kann man den Ausdruck (1) durch einen einfacheren ersetzen:

$$-\frac{dr}{dt} = \xi \sqrt[3]{\sigma} \cdot \frac{\rho'}{a_1^3} \frac{r^3}{r^3 + C} (a_1^3 - a^3 + r^3)$$

Sind also die Oberflächenverhältnisse $u_1, u_2...$ bzw. die Oberflächen der betreffenden Partikeln bekannt, so ist die Ermittlung von ρ' (Lösungsgeschwindigkeitskonstante) erreichbar. Der Verfasser hat die auf obige Weise vereinfachte Gleichung auf experimentellem Wege (Versuche mit Kugeln und Würfeln aus Chlornatriumkristallen) geprüft.

Chemisches Laboratorium
des Staatl. Geolog. Instituts
in Warschau.

PRZYPIŚY.

- 1) W. Jacek, *Roczniki Chem.*, 16, 339 (1936). (Część II). 2) W. Jacek, *Roczniki Chem.*, 9, 28 (1929). (Część I). 3) loc. cit. (cz. I), str. 31. 4) loc. cit. (cz. II), str. 342, tabl. 3. 5) loc. cit. (cz. II), str. 341. 6) W. Jacek i Z. Lehr-Spławińska, *Roczniki Chem.* 7, (1927).
-

Precyzyjne oznaczenie stałych sieci przestrzennej diamentu i grafitu.

La détermination précise des constantes réticulaires du diamant et du graphite.

(Otrzymano 29. I. 1937).

Stałe sieci przestrzennych wielu pierwiastków, szczególnie metali, znane są już z dokładnością, dającą się osiągać w precyzyjnych pomiarach rentgenograficznych, a więc co najwyżej z błędem $\pm 0,01\%$). Wielkość ta posiada podstawowe znaczenie dla krystalochemii, pozwalając na obliczenie np. promieni atomowych danych pierwiastków. Poza tym możliwie dokładna znajomość tej wielkości niezbędna jest dla tych ciał, które mają służyć w pomiarach rentgenograficznych jako substancje wzorcowe. Do takich zalicza się diament, użyty pod postacią drobnego pyłu. Jego stała sieci przestrzennej znana była dotychczas z błędem, przekraczającym znacznie wyżej podaną granicę¹⁾. Wobec poważnych zalet, przemawiających za użyciem diamentu jako wzorca, przystąpiłem w poniższych badaniach do precyzyjnego oznaczenia stałej sieci jego przestrzennej i to w szerszym zakresie temperatur. Zarazem badaniami tymi objąłem również drugą alotropową odmianę węgla, tj. grafit.

OPIS DOŚWIADCZEŃ.

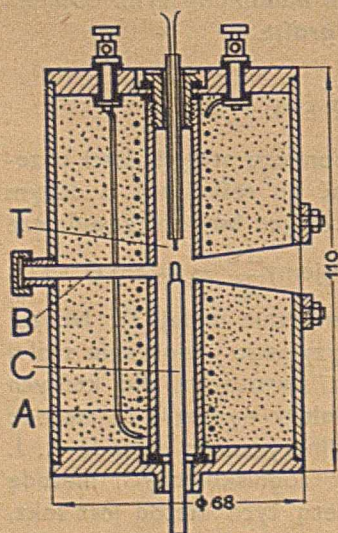
Znany jest oddawna fakt, że dokładność pomiaru stałych sieci przestrzennej jest szczególnie wielka, jeżeli polegać na refleksach o dużym kącie odbłyску, a więc 2θ bliskich 180° . Różniczkując bowiem zasadnicze równanie Bragga $n\lambda = 2d \sin \theta$, otrzymujemy $\frac{\Delta d}{d} = -\operatorname{ctg} \theta \cdot \Delta \theta$, która to wartość dla dużych kątów θ bardzo znacznie maleje²⁾. Na tej zasadzie opracowano kilka cennych metod precyzyjnego oznaczenia stałej sieci przestrzennej z użyciem t. zw. promieni zwrotnych, dla których $2\theta > 120^\circ$. W zastosowaniu do filmu płaskiego należy wymienić tu metodę G. Sachsa i J. Weerts³⁾, dla filmu cylindrycznego metodę A. J. Bradleya i A. H. Jaya⁴⁾, oraz dla zdjęć zogniskowanych metodę H. Saïniego⁵⁾ i M. U. Cohena⁶⁾. Zaletą tych metod jest fakt, że pozwalają one na wyeliminowanie błędów systematycznych, wynikających np. z niedokładnej znajomości odległości: preparat — film, zmian długości filmu, dokonywujących się w procesie wywołania, oraz absorpcji promieni rentgenowskich w samym preparacie, a to przez ekstrapolację

znalezionych wartości d lub a do $\theta = 90^\circ$, dla którego $\text{ctg } \theta = 0$. Gdy zaś stosować dostatecznie wielkie odległości: film — preparat albo dostatecznie wielki promień kamery ogniskującej, wtedy nie jest konieczny dokładniejszy pomiar odległości prążków interferencyjnych, jak na $\pm 0,1 \text{ mm}$, co jest dalszą poważną zaletą w porównaniu do metod, wymagających pomiaru tej wielkości z trudno dającą się osiągać dokładnością $\pm 0,01 \text{ mm}^{78}$.

Dla uzyskania wysokiej dokładności w powyższych metodach konieczne jest stosowanie odpowiedniego promieniowania rentgenowskiego, które by w każdym przypadku dało refleksy bliskie $\theta = 90^\circ$. Warunek ten dla diamentu (układ regularny, grupa translacyjna T'_c , $a = 3,56 \text{ \AA}$), jak to wyliczenia wskazują, spełniany jest dostatecznie jedynie przez promieniowanie kobaltu K_β dla płaszczyzn (331) i (400) (ta druga konieczna jest dla ekstrapolacji). Dla grafitu (układ heksagonalny, grupa translacyjna T_h , $a = 2,42$, $c = 6,78 \text{ \AA}$), korzystnym okazało się użycie promieniowania niklu K_α dla oznaczenia stałej c z refleksu podstawy słupa (008), oraz chromu K_α dla oznaczenia stałej a z refleksów płaszczyzn (112) (110) oraz (104).

Z cytowanych metod precyzyjnych posługiwałem się metodą promieni zwrotnych na film płaski³⁾, jako stosunkowo najłatwiejszą do stosowania w wyższych temperaturach (diament), oraz metodą promieni zwrotnych na film cylindryczny w symetrycznej kamerze ogniskującej H. Seemanna⁹⁾*) (diament i grafit). W metodzie pierwszej (film płaski) posługiwałem się uniwersalną kamerą wg. E. Sautera¹⁰⁾, odpowiednio do tego celu przystosowaną. Źródłem promieni rentgenowskich była otwarta rura elektronowa Seemanna.

Wobec zamiaru dokonania zdjęć rentgenowskich diamentu w temperaturach, sięgających kilkuset stopni, zaszła konieczność konstrukcji odpowiedniego piecyka, utrzymującego preparat w stałej temperaturze. Zasada budowy tego urządzenia przedstawiona jest na rys. 1 i polega na umieszczeniu preparatu w rurce stalowej A, grzanej zwojami drutu oporowego, Rozszerzający się ku wyjściu stożek przepuszcza promienie odbite od $2\theta = 110^\circ$ wzwyż. Preparat umieszczony jest na rurce z nowego srebra C, obracanej mechanizmem zegarowym, i widoczny jest przez wylot B. Piecyk daje się przesuwac w pionie i w poziomie. Temperaturę mierzy się termoparą,



Rys. 1.

*) Kamera konstrukcji własnej, wykonana w warsztacie mech. Katedry Chemii Nieorg. P. Lw.

umieszczoną w przypadku próbki metalowej w jej wnętrzu, lub ułożoną swym spojeniem możliwie blisko preparatu. Zaletą tego piecyka jest prosta budowa, doskonałe ustalanie się temperatury (w granicach 2° w temperaturze do 500°), a także możliwość dowolnego regulowania odległości: film — preparat. Poza tym piecyk posiada dodatkowe urządzenia, umożliwiające utrzymanie dowolnej atmosfery gazowej.

W danym przypadku temperaturę *przybliżoną* preparatu i jej stałość wyznaczałem cechowaną termoparą miedź — konstantan, której spoinę umieszczałem w odległości 2 mm od preparatu. Sam preparat znajdował się w cienkościennej rurce Marka ($\varnothing = 0,5$ mm), przykitowanej do obracającej się osi. Dla *dokładnego* oznaczenia temperatury preparatu pył diamentowy został zmieszany w stosunku 5 : 1 z pyłem srebra chem. czystego. Rozszerzalność termiczna stałej sieci przestrzennej srebra wyznaczona została z dostateczną dokładnością przez E. A. Owena i E. L. Yatesa¹¹⁾ Na rentgenogramach uzyskiwałem więc w tym przypadku poza wspomnianymi liniami diamentu jeszcze dwa dalsze charakterystyczne dublety, pochodzące od płaszczyzn (024) i (334) srebra i promieniowania kobaltu K_{α} . Pozwoliło to na równoczesne dokładne ustalenie (również drogą ekstrapolacji) stałej sieci przestrzennej srebra, a ze znanych wartości jej współczynników rozszerzalności termicznej, na obliczenie *dokładnej* temperatury preparatu.

Pył srebra otrzymałem przez wytrącenie z lekko zakwaszonego roztworu chemicznie czystego 1n $AgNO_3$ przy pomocy blaszki miedzianej w temperaturze pokojowej. Mimo że zmieniałem warunki wytrącania (temperaturę i koncentrację) w szerokich granicach, nie otrzymałem w żadnym przypadku alotropowej odmiany srebra, której powstawanie w analogicznych warunkach opisuje M. G. Allard¹²⁾. Brak jakichkolwiek nowych refleksów i zupełna zgodność wartości stałych sieci przestrzennej wszystkich w ten sposób otrzymanych produktów z wartościami stałej srebra fizycznie czystego ($a_{20} = 4,07758 \text{ \AA}$)¹⁾ nie pozwoliła mi na potwierdzenie egzystencji tego rodzaju odmiany, natomiast była dowodem wysokiej czystości w ten sposób uzyskanego produktu, wolnego od domieszek miedzi w roztworze stałym.

Ponieważ refleksy, odpowiadające płaszczyznom (400) diamentu i promieniowaniu kobaltu K_{β} znajdują się na obwodzie stożka o kącie $2\theta = 130^\circ$, co wobec odległości: preparat — film rzędu 100 mm, przedłuża znacznie czasy ekspozycji, byłem zmuszony przy zdjęciach w wyższych temperaturach zrezygnować z ekstrapolacji stałych sieci diamentu. Błędy systematyczne mogłem jednak i w tym przypadku wyeliminować dzięki obecności linii srebra. Mianowicie z ekstrapolacji graficznej stałych sieci srebra na $\theta = 90^\circ$ uzyskiwałem ich dokładną wartość, która pozwalała mi nie tylko na dokładne obliczenie temperatury preparatu, ale również na obliczenie takiej odległości preparat — film, która korygowała systematyczne błędy stałej sieci diamentu. Odległość tę wyliczałem z refleksu (420) Ag .¹³⁾ Ekstrapolację na $\theta = 90^\circ$ uskuteczniałem graficznie według wzoru:

$$\frac{\Delta a}{a} = K \operatorname{ctg} \theta \cdot \sin 4 \theta^3.$$

Zdjęcia rentgenowskie w symetrycznej kamerze ogniskującej dokonywałem przy szerokości szczeliny 0,07 mm, a wyniki ekstrapolowałem w przypadku diamentu (układ regularny) graficznie na $\Phi = 0^\circ$ według

wzoru: $\frac{\Delta a}{a} = \Phi \operatorname{tg} \frac{\Phi}{2}$ (w przypadku grafitu (układ heksagonalny) rachunkowo według wzoru:

$$\begin{aligned} \alpha \cdot \Delta A + \gamma \Delta C + \delta D &= \Delta \sin^2 \Theta & \alpha &= h^2 + k^2 + hk & A &= \lambda^2/3a^2 \\ \frac{\Phi}{2} &= \frac{\pi}{2} - \Theta & \gamma &= l^2 & C &= \lambda^2/4c^2 \\ & & \delta &= 5\Phi \sin \Phi & & \end{aligned}$$

Obliczenie temperatury następowało według równania poniższego, w którym wartość stałej sieci przestrzennej srebra w temperaturze 0° wynosiła $a = 4,07600 \text{ \AA}$ (11):

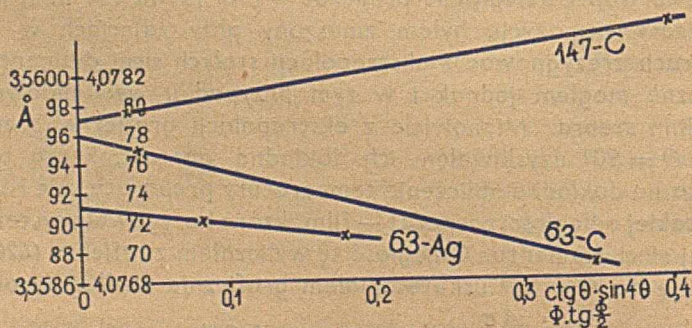
$$t^2 + \frac{18,89 \cdot 10^{-6}}{3,81 \cdot 10^{-9}} t = \frac{a_t - a_0}{a_0 \cdot 3,81 \cdot 10^{-9}}$$

Długości fal promieniowania rentgenowskiego przyjęte zostały jak następuje^{14, 15}):

$$\begin{array}{lll} \text{Co } K_{\alpha_1} = 1785,29 \text{ X} & \text{Ni } K_{\alpha_1} = 1654,50 \text{ X} & \text{Cr } K_{\alpha_1} = 2285,03 \text{ X} \\ K_{\beta} = 1617,44 \text{ X} & & K_{\alpha_2} = 2288,91 \text{ X} \end{array}$$

WYNIKI DOŚWIADCZEŃ.

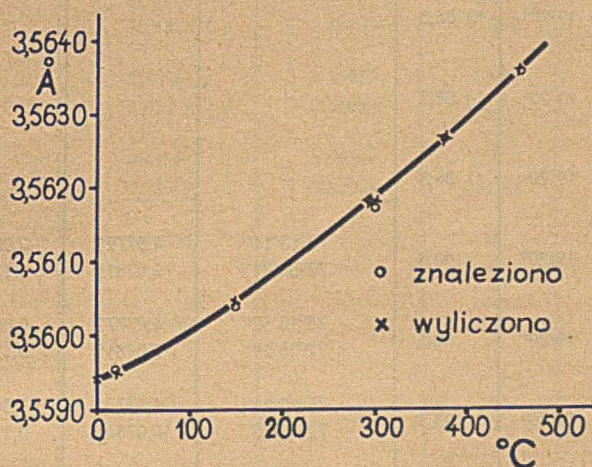
1. *Diament.* Wyniki pomiarów dla diamentu w pełnym zakresie temperatur zebrane są w tablicy 1. Na rysunku 2 podane są przykłady ekstrapolacji graficznej dla diamentu i srebra. Doświadczenie nr 1 wykonane zostało na płaskim filmie, nr 2—4 w kamerze ogniskującej (bez dodatku srebra), nr 5—12 również na filmie płaskim, bez ekstrapolacji dla diamentu, ale według sposobu wyżej podanego.



Rys. 2.

Daleko idąca zgodność otrzymanych przy pomocy tej uproszczonej metody (nr 5—7) wartości stałej sieci przestrzennej diamentu z wartościami, uzyskanymi pozostałymi metodami (nr 1 oraz 2—4), jest dostatecznym dowodem słuszności stosowania jej również w podwyższonych temperaturach.

Średnia arytmetyczna wartości, otrzymanych (nr 1—7) dla stałej sieci przestrzennej diamentu w temperaturze pokojowej (19/20°), wynosi $a = 3,5595, \text{ \AA}$, zaś jej średni błąd kwadratowy $\pm 0,0000, \text{ \AA}$, przy czym podkreślić należy, że wyniki te otrzymałem trzema różnymi metodami pomiarowymi.



Rys. 3.

Wyniki oznaczeń tychże wielkości w wyższych temperaturach przedstawione są graficznie na rys. 3. Wartości, podane jako obliczone, pochodzą z równania

$$a_t = 3,5593, (1 + 1,70 \cdot 10^{-6} t + 1,9 \cdot 10^{-9} t^2)$$

którego poszczególne współczynniki zostały obliczone metodą najmniejszych kwadratów z danych poszczególnych pomiarów.

Promień atomowy węgla diamentowego dla 20° oblicza się według wzoru $r = \frac{a}{8} \sqrt{3}$ i wynosi 0,77067 Å.

II. Grafity. Wyniki pomiarów stałych sieci przestrzennej grafitu (Ceylon) uzyskałem z rentgenogramów, otrzymanych przy pomocy promieniowania niklu K_α lub chromu K_α . W pierwszym bowiem przypadku z refleksu płaszczyzn (008) obliczyć można bezpośrednio i dokładnie wielkość stałej c ; w drugim przypadku z refleksu płaszczyzn (112), (110) i (104) wyznaczyć można wartości obu stałych a i c .

T a b l i

Oznaczenie stałych sieci przestrzennej

Nr bież.	Nr filmu	Temp. przybl.	Odległość film-prep. przybl. mm	Θ Ag (420) (331) Co K $_{\alpha_1}$	a Ag z (420) (331) Å	ctg Θ sin 4 Θ	a Ag ekstrapol. Å
1	63	19/20 ⁰	97	78°16'9'' 72°37'24''	4,07719 4,07711	0,082 0,178	4,07726
2	135	19/20 ⁰	*) 86,5	—	—	—	—
3	147	19/20 ⁰	*) 86,5	—	—	—	—
4	148	19/20 ⁰	*) 86,5	—	—	—	—
5	141	19/20 ⁰	98,5	78°13'14'' 72°34'21''	4,07791 4,07815	0,082 0,178	4,07768
6	150	19/20 ⁰	98,5	78°13'57'' 72°36'29''	4,07772 4,07815	0,082 0,178	4,07735
7	154	19/20 ⁰	98,5	78°13'14'' 72°33'35''	4,07791 4,07844	0,082 0,178	4,07745
8	69	160 ⁰	100	77°31'9'' 72°5'7''	4,08865 4,08920	0,093 0,189	4,08811
9	70	310 ⁰	100	76°47'52'' 71°37'56''	4,10012 4,09982	0,104 0,198	4,10034
10	144	310 ⁰	98,5	76°45'9'' 71°33'38''	4,10116 4,10148	0,105 0,199	4,10080
11	139	400 ⁰	98,5	76°18'48'' 71°14'15''	4,10860 4,10932	0,112 0,209	4,10777
12	138	480 ⁰	98,5	75°54'12'' 70°56'50''	4,11598 4,11645	0,118 0,212	4,11491

*) Kamera ogniskująca 2r = 86,5 mm.

l c a 1.

diamentu w różnych temperaturach.

Temper. oblicz.	Odległość film - prep. wyliczona mm	Θ C (331) (400)	a C z (331) (400) $C_0 K_\beta$ Å	$\bar{\Phi} \operatorname{tg} \frac{\Phi}{2}$	a C ekstrapol. Å
—	96,92	82°1'53'' 65°21'56''	3,55950 3,55877	0,038 *) 0,347	3,55959
—	—	82°1'6'' 65°18'36''	3,55961 3,56036	0,032 0,398	3,55955
—	—	82°0'6'' 65°18'36''	3,55976 3,56036	0,032 0,398	3,55971
—	—	82°1'6'' 65°17'39''	3,55961 3,56084	0,032 0,398	3,55951
—	98,65	82°0'38'' —	— —	— —	3,55968
—	98,76	82°1'56'' —	— —	— —	3,55949
—	98,81	82°2'8'' —	— —	— —	3,55946
					śr. 3,55957
152°	100,35	81°55'40'' —	— —	— —	3,56041
298°	99,86	81°46'17'' —	— —	— —	3,56180
303°	98,72	81°46'53'' —	— —	— —	3,56171
379°	98,95	81°40'24'' —	— —	— —	3,56268
460°	98,95	81°33'59'' —	— —	— —	3,56367

*) $\operatorname{ctg} \Theta \sin 4\Theta$

Wyniki kilku wstępnych pomiarów, mających na celu otrzymanie przybliżonych wartości (bez ekstrapolacji) stałych a i c , wykonanych przy pomocy symetrycznej kamery ogniskującej, przedstawiam w tablicy 2.

Tablica 2.

Temp. pokojowa 19/20°. Symetryczna kamera ogniskująca $2r = 86,7$ mm.
(przeszlifowana).

Nr. filmu	Prom.	(hkl)	$\sin^2 \Theta$	$\sin^2 \Theta$ śr.	
159	Ni $K_{\alpha 1}$	(008)	0,97690	0,97696	$c = \frac{\lambda^2}{4} \cdot \frac{64}{\sin^2 \Theta_{\text{śr}}}$ $c = 6,6956 \text{ \AA}$
160	„	„	0,97702		
166	Cr $K_{\alpha 1}$	(110)	0,86520	0,86550	$a = \frac{\lambda^2}{4} \cdot \frac{4}{3} \cdot \frac{3}{\sin^2 \Theta_{\text{śr}}}$ $a = 2,4563 \text{ \AA}$
167	„	„	0,86580		

W ten sposób uzyskane wartości stałych c i a mogły posłużyć jako wartości podstawowe do przeprowadzenia ekstrapolacji rachunkowej według metody „najmniejszych kwadratów“ M. U. Cohena⁶⁾. Obliczenia te oparłem na danych, uzyskanych z filmu nr 167, przy czym korzystałem również z refleksów, pochodzących z promieniowania Cr $K_{\alpha 2}$, przeliczając je na Cr $K_{\alpha 1}$.

Tablica 3.

Temp. pokojowa 19/20°. Symetryczna kamera ogniskująca. $2r = 86,7$ mm.
 $a_0 = 2,456 \text{ \AA}$ $A_0 = 0,288540$ promieniowanie Cr K_{α}
 $c_0 = 6,695 \text{ \AA}$ $C_0 = 0,0291221$

hkl	prom.	α	γ	δ	$\sin^2 \Theta$ znal.	$\sin^2 \Theta$ przyj.	$\Delta \cdot 10^5$
112	α_1	3	4	0,4	0,98215	0,98211	+ 4
112	α_2	3	4	0,4	0,98210	0,98211	- 1
110	α_1	3	0	2,5	0,86580	0,86562	+18
110	α_2	3	0	2,6	0,86575	0,86562	+13
104	α_1	1	16	4,6	0,75492	0,75449	+43

Dane powyższe prowadzą do ustalenia trzech równań:

$$37 \Delta A + 40 \Delta C + 22,3 D = 145$$

$$40 \Delta A + 65,536 \Delta C + 76,8 D = 700$$

$$22,3 \Delta A + 76,8 \Delta C + 34,49 D = 277,8$$

$$\Delta A = -1,52 \cdot 10^{-5}$$

$$\Delta C = +0,03 \cdot 10^{-5}$$

$$\Delta D = 8,96 \cdot 10^{-5}$$

$$A_{\text{kor.}} = 0,288525$$

$$C_{\text{kor.}} = 0,0291224$$

$$a_{\text{kor.}} = 2,4561 \text{ \AA}$$

$$c_{\text{kor.}} = 6,6950 \text{ \AA}$$

$$c/a = 2,7262$$

Promień atomowy węgla grafitowego z danych powyższych oblicza się według wzoru $r = \frac{a}{6} \cdot \sqrt{3}$ i wynosi 0,70901 \AA.

DYSKUSJA.

Stała sieci przestrzennej diamentu wyznaczona była ostatnio przez W. E h r e n b e r g a¹⁶⁾ w pomiarach spektrometrycznych, które po przeliczeniu długości fali stosowanego promieniowania molibdenowego na wartość obecnie obowiązującą ($\text{Mo } K_{\alpha 1} = 0,70783 \text{ \AA}$), dają wynik: $a = 3,5606 \pm 0,001 \text{ \AA}$. Dokładność jest więc znacznie mniejsza od osiągniętej w moich badaniach, co staje się zrozumiałe, jeżeli wziąć pod uwagę, że kąt odbłyску w pomiarach powyższego autora wynosił co najwyżej 58° , a dokładność pomiaru $30-60''$.

Współczynnik rozszerzalności termicznej diamentu wyznaczony był jedynie przez F i z e a u w r. 1868 i to w wąskim interwale temperatur $0-40^\circ \alpha = 1,18 \cdot 10^{-6}$, oraz $0-50^\circ \alpha = 1,32 \cdot 10^{-6}$ 17).

Jak już wspomniałem, diament, jako substancja wzorcowa np. dla dokładnego wyznaczenia odległości: film—preparat, używany jest w precyzyjnych pomiarach stałych sieci przestrzennej, które z wielorakich względów (roztwory stałe, naprężenia wewnętrzne itp.) odgrywają nieraz bardzo doniosłą rolę. Po wyznaczeniu wartości jego stałej sieci przestrzennej w szerszym zakresie temperatur nie stoi obecnie nic na przeszkodzie użycia go w tym celu i w wyższych temperaturach, gdzie szczególnie ze względu na swą bierność chemiczną posiada poważną zaletę w porównaniu z innymi wzorcami, jak np. Au lub NaCl.

Wartości stałych sieci przestrzennej drugiej alotropowej odmiany węgla, to jest grafitu, podawano przez różnych autorów¹⁸⁾ w granicach $a = 2,46-2,48 \text{ \AA}$ oraz $c = 6,70-6,79 \text{ \AA}$. Już w toku wykonywania niniejszej pracy H o f f m a n n podał wyniki swych pomiarów dla grafitu cejlońskiego $a = 2,455 \pm 0,002 \text{ \AA}$ oraz $c = 6,69 \pm 0,01 \text{ \AA}$ ¹⁹⁾. Dokładność wyników, otrzymanych w niniejszych badaniach, przewyższa znacznie również dokładność, uzyskaną przez H o f f m a n n a, albowiem błędy pomiarowe dzięki użyciu stosownego promieniowania wynosić mogą w moich badaniach maksymalnie kilka dziesięciotysięcznych \AA.

Praca powyższa wykonana została przy pomocy aparatury rentgenowskiej, zakupionej z zasiłku Funduszu Kultury Narodowej. Za to umożliwienie mi pracy wyrażam na tym miejscu Zarządowi Funduszu gorące podziękowania.

Zusammenfassung.

Mittels Präzisionsmethoden nach dem Rückstrahlverfahren (planer Film, bzw. sym. Fokussierungskamera), wurde für die Gitterkonstante des Diamanten bei Zimmertemperatur (19/20°) im Mittel aus sieben Versuchen der Wert von

$$a = 3,5595, \text{ \AA}$$

ermittelt. Der mittlere quadratische Fehler der Einzelmessung beträgt $\pm 0,0000, \text{ \AA}$.

Eine Heizkamera, welche eine sehr gute Temperaturkonstanz sichert, wurde beschrieben.

Mit ihrer Hilfe wurde die Gitterkonstante des Diamanten bei 152, 298, 303, 379 und 460° bestimmt. Die ermittelten Werte erfüllen die Gleichung:

$$a_t = 3,5593, (1 + 1,70 \cdot 10^{-6} t + 1,9 \cdot 10^{-9} t^2)$$

Auf die Eignung des Diamantpulvers als Bezugssubstanz für Präzisionsaufnahmen bei höheren Temperaturen wurde hingewiesen.

Die Gitterkonstanten des Graphits (Ceylon) wurden bei Zimmertemperatur durch Rückstrahltaufnahmen in der symmetrischen Fokussierungskammer zu $a = 2,456_3, \text{ \AA}$, $c = 6,695_6, \text{ \AA}$ bestimmt. Die Extrapolation dieser Werte nach dem von M. U. Cohen¹⁾ angegebenen Verfahren ergibt die Gitterkonstanten des Graphits zu

$$\begin{aligned} a &= 2,4561 \text{ \AA} \\ c &= 6,6950 \text{ \AA} \\ \text{und } c/a &= 2,7262 \end{aligned}$$

Lwów — Technische Hochschule
Institut f. anorg. Chemie.

PRZYPISY.

- 1) M. C. Neuburger, Gitterkonstanten 1936. Z. Kristallogr. **93**, 1 (1936).
- 2) Van Arkel, Physica **6**, 64 (1926).
- 3) G. Sachs i J. Weerts, Z. Physik, **64**, 344 (1930).
- 4) A. J. Bradley i A. H. Jay, Proc. phys. Soc. London **44**, 563 (1932).
- 5) H. Saini, Helv. phys. Acta **6**, 597 (1933).
- 6) M. U. Cohen, Rev. Sc. Instr. **6**, 68 (1935).
- 7) M. Straumanis, Z. Physik **98**, 461 (1936).
- 8) F. Regler, Phys. Z. **32**, 680 (1931).
- 9) H. Seemann, Phys. Z. **33**, 755 (1932).
- 10) E. Sauter, Z. Kristallogr. **85**, 156 (1933).
- 11) E. A. Owen i E. L. Yates, Phil. Mag. **17**, 113 (1934).
- 12) M. G. Allard, C. R. **187**, 223 (1926).
- 13) H. Wever i H. Möller, Mitt. K. W. Inst. Eisenforsch. **15**, 59 (1933).
- 14) M. Siegbahn, Spektroskopie d. Roentgenstrahlen, Berlin 1931.
- 15) O. R. Ford, Phys. Rev. **41**, 577 (1932).
- 16) W. Ehrenberg, Z. Kristallogr. **63**, 320 (1926).
- 17) Fizeau, C. R. **68**, 1125 (1869).
- 18) O. Hassel i H. Mark, Z. Physik **25**, 317 (1924).
- 19) H. Ott, Ann. Physik **85**, 81 (1928).
- 20) A. Łastowiecki, Acta phys. Polonica **3**, 33 (1934).
- 21) U. Hoffmann i D. Wilm, Z. Elektrochem. **42**, 504 (1936).

Nowa elektrometryczna metoda miareczkowania związków rtęciowych.

Nouvelle méthode électrométrique de dosage des sels mercureux.

(Otrzymano 4. II. 1937).

Elektrometryczne metody oznaczania jonu rtęciowego polegają albo na zdolności utleniania się jego pod wpływem mocnych utleniaczy, jak siarczan cerowy¹⁾, albo na własności tworzenia się trudno rozpuszczalnych soli, jakimi są np. związki z chlorowcami²⁻⁴⁾, tiosiarczany⁴⁾, jodany⁵⁾. Oznaczenie odbywa się drogą zwykłego potencjometrycznego miareczkowania. Zastosowanie metody strącań wymaga zwykle użycia elektrody rtęciowej. Na skłonności jonu rtęciowego do dawania trudno rozpuszczalnych soli zostało też oparte potencjometryczne oznaczenie niektórych anionów, jak szczawianowy⁶⁾, fosforanowy⁷⁾.

Badanie sposobów elektrometrycznego miareczkowania tego drugiego anionu doprowadziły autora niniejszej pracy do wykrycia metody, której zastosowanie, jak można sądzić z dotychczasowych danych, może pozwolić na proste rozwiązanie powyższego zagadnienia. W tej części swojej pracy autor chce wykazać teoretyczne podstawy oraz stopień dokładności nowej metody, jeżeli do oznaczeń stosować czyste preparaty azotanu rtęciowego, a, jako odczynnik, chlorek potasowca.

Odczynniki. Analitycznie czysty chlorek potasu po przekrystalizowaniu został wysuszony w platynowym tyglu przez ogrzewanie do początku czerwonego żaru. Roztwory o stężeniu 1/10 n i 1/25 n przyrządzano przez odważenie substancji; roztwory 1/100 n przez dokładne rozcieńczenie pierwszych. Do pomiarów używałem trzech różnych preparatów azotanu rtęciowego o różnym pochodzeniu i zmiennej zawartości wyżej utlenionych związków rtęci. Stężenia 1/10 n roztworów były ustalone na drodze potencjometrycznego miareczkowania za pomocą roztworu chlorku potasu o znanym stężeniu, jak również na drodze wagowej przez strącenie jako Hg_2Cl_2 . Oba oznaczenia dawały tylko wtedy zgodne wyniki, jeżeli wzięte do analizy próbki zawierały zaledwie ślady związków rtęciowych. Natomiast różnica dochodziła do kilkunastu procentów, gdy próbki — o objętości 50 cm³ 1/10 n roztworu — zadane nadmiarem kwasu solnego, wykazywały po odsączeniu osadu wyraźny męt z siarkowodorem.

Teoria i wykonanie oznaczeń. Podczas wykonywania miareczkowań posługiwałem się dwiema platynowymi elektrodami, z których jedna była zanurzona do zlewki z badanym roztworem soli rtęciowej, a druga do roztworu jodu i jodku potasu o określonym stosunku stężeń. Elektrody były połączone z galwanometrem drutami, a ciecze elektrodowe — za pomocą stężonego roztworu azotanu potasu.

Po zamknięciu zewnętrznego obwodu prąd, płynący przez wytworzone w ten sposób ogniwo, zwykle powoduje powstanie odwrotnie skierowanej

elektrobodźczej siły polaryzacji, która szybko zmienia pierwotne natężenie prądu. W zależności od tego pozostają odchylenia wskazówki galwanometru; mogą więc one całkowicie ustać, jeśli siła elektrobodźcza ogniwa będzie dość mała. Jednak i w tym przypadku da się osiągnąć do pewnego stopnia znaczne i stałe wychylenie wskazówki, jeżeli zostaną usunięte zmiany, które powodowały polaryzację elektrod. Jak wykazali *Foulk i Bawden*⁸⁾, można to uczynić przez stałą depolaryzację każdej z elektrod: anody za pomocą odpowiednich czynników redukujących, a katody — za pomocą substancji utleniających. To zachodzi w wymienionym powyżej układzie, gdyż platynowy drut, umieszczony w miareczkowanym roztworze soli rtęciowych, jest anodą, natomiast drugi drut, zanurzony do roztworu jodu, jest katodą.

Zupełnie inaczej będą zachowywały się na pozór podobne układy, jak sól rtęciowa — roztwór chloru, lub sól rtęciowa — roztwór bromu, gdyż po zanurzeniu platynowych drutów do tych cieczy zauważymy, iż elektroda, otoczona roztworem chlorowca, w obu razach będzie anodą, katodą zaś elektroda, umieszczona w roztworze soli rtęciowej. Układy te, zgodnie z przewidywaniem, opartym na powyższym doświadczeniu, nie będą mogły służyć do celów analizy, oczywiście, w sensie wymienionym powyżej.

Podczas wykonywania miareczkowania stężenie jodu — substancji, użytej w roli depolaryzatora katody — praktycznie zostaje niezmiennie, natomiast stężenie soli rtęciowej ulega ciągłemu zmniejszaniu się, skutkiem czego odchylenia galwanometru będą coraz mniejsze. Celem śledzenia przebiegu miareczkowania należy energicznie mieszać badany roztwór, co między innymi ułatwia reakcję depolaryzacji anody i zapewnia stałość wychyleń wskazówki. W punkcie równoważnikowego nasycenia stężenie oznaczanej soli rtęciowej ulegnie, jak wiadomo, raptownemu zmniejszeniu się. Wpłynie to na wystąpienie prądu polaryzacji, a możliwie też i na całkowite zahamowanie wychyleń wskazówki, jeśli tylko siła elektrobodźcza ogniwa w tym momencie nie będzie nieco za duża. Można ją uczynić równą zeru, jeżeli potencjały obu elektrod w punkcie końcowym miareczkowania będą sobie równe. W tym celu w cieczy katodowej odpowiednio zmienia się stosunek stężeń jodu do jodku potasu, od którego to stosunku zależy potencjał tej elektrody (właściwie biorąc od stosunku aktywności). Należyte stężenie powyższych substancji oznacza się doświadczalnie przez zestawienie ogniwa, w którym jedna platynowa elektroda jest zanurzona do nasyconego roztworu czystego chlorku rtęciowego, druga — do roztworu jodu i jodku potasu. Zmieniając stosunek stężeń tych ciał, można osiągnąć taki stan, przy którym po zamknięciu obwodu wskazówka galwanometru wcale nie będzie się poruszać. Tego rodzaju roztworu należy teraz używać do pomiarów, jako cieczy katodowej.

Moment, kiedy po dolaniu strącającego odczynnika wychylenia wskazówki ustają, będzie odpowiadał punktowi końcowemu miareczkowania. Dalsze wprowadzenie nadmiaru, nawet w ilości jednej kropli niezbyt roz-

cieńczonego roztworu, wywołuje podczas zamknięcia obwodu lekkie poruszenie wskazówki w kierunku przeciwnym do poprzednich wychyleń. Zmiana kierunku prądu świadczy, iż po przekroczeniu punktu końcowego potencjał elektrody, zanurzonej do miareczkowanego roztworu, ulega nagłemu zmniejszeniu się. Istotnie musi to zachodzić, gdyż obecne w bardzo małej ilości jony rtęciowe zostają z roztworu usunięte (na skutek powstawania niejonizowanych cząsteczek), jak tylko zjawia się nadmiar jonów chloru. Wpływa to na zmniejszenie się stosunku aktywności jonów rtęciowych do jonów rtęciawych, od czego zależy potencjał tej elektrody.

POMIARY.

Aparatura. Używałem do pomiarów galwanometrów ze wskazówką: 1) o czułości na jedną podziałkę skali 1.10^{-6} A (opór 100 ohmów), 2) o czułości $—3,4.10^{-6}$ A (opór 154 ohmy). Obwód, łączący galwanometr z elektrodami, zwykle był przerwany; zamykanie go zachodziło tylko na pewien czas celem poczynienia obserwacji położenia wskazówki.

Jako anodę stosowałem platynowy drut o średnicy 0,25 mm i długości 4 mm; jako katodę — taki sam drut, tylko kilkakrotnie dłuższy. Ciecz katodowa składała się z roztworu, zawierającego w jednym litrze 1/25 mola jodu potasu oraz 0,656 g jodu. Ciecz ową umieszczałem albo w specjalnie urządzonym elektrodowym naczyniu, połączonym z przestrzenią anodową za pomocą wygiętej rurki, napełnionej roztworem azotanu potasu, albo w zwykłej zlewce, połączonej elektrolitycznie z miareczkowanym roztworem.

Do mieszania roztworów służyło szklane mieszało, obracane przez motor.

Wyniki pomiarów. Roztwory 1/25 n.

a) Galwanometr o czułości na 1 podziałkę $3,4.10^{-6}$ A.

Zużyto odczynnika w cm^3 : 1) 25,30; 2) 25,31; 3) 25,32; 4) 25,31; 5) 25,30; 6) 25,29; 7) 25,30; 8) 25,31.

b) Galwanometr o czułości na 1 podziałkę 1.10^{-6} A.

Zużyto odczynnika w cm^3 : 1) 25,28; 2) 25,33; 3) 25,35.

Teoretyczne zużycie odczynnika musiało wynosić $25,30 \text{ cm}^3$.

Roztwory 1/100 n. Galwanometr o czułości na 1 podziałkę 1.10^{-6} A.

a) Zużyto odczynnika w cm^3 : 1) 49,91; 2) 49,86; 3) 49,87; 4) 49,86; 5) 49,87; 6) 49,95; 7) 49,85.

Teoretyczne zużycie odczynnika musiało wynosić $49,85 \text{ cm}^3$.

b) Zużyto odczynnika w cm^3 : 1) 9,89; 2) 9,84; 3) 9,92; 4) 9,89; 5) 9,85; 6) 9,88; 7) 9,88; 8) 9,88; 9) 9,86; 10) 9,91.

Teoretyczne zużycie odczynnika musiało wynosić $9,88 \text{ cm}^3$.

Miareczkowane roztwory rozcieńczano wodą do objętości 250—300 cm^3 .

Wykonanie oznaczeń odbywa się szybko; o przebiegu miareczkowania można sądzić w każdym momencie z wychyleń wskazówki galwanometru, dzięki czemu zbliżenie się punktu końcowego lub jego przekroczenie od razu staje się widoczne; punkt równoważnikowy osiąga się ostro, a aparatura jest bardzo prosta.

W moich doświadczeniach obecność obcych elektrolitów nie wywierała widocznego wpływu, jeżeli te były w takich ilościach, że nie dawały dostrzegalnych zmian w rozpuszczalności osadu. Oczywiście obecne ciała nie powinny reagować ani z jonami rtęciawymi, ani też z jonami chloru. Dlatego właśnie sole rtęciowe należy uważać za szkodliwą domieszkę.

Na uwagę zasługuje fakt, iż potencjometryczne oznaczenia z elektrodą rtęciową, wykonywane metodą strącań, dają te same wyniki, co i proponowana metoda; to znaczy, iż w obu przypadkach zachodzi zgodna zależność od obecnych w roztworze domieszek soli rtęciowych.

Streszczenie.

Do oznaczeń stosuje się odpowiednio czuły galwanometr, połączony z dwiema platynowymi elektrodami, z których jedną zanurza się do miareczkowanego roztworu soli rtęciawej, a drugą do roztworu jodu i jodku potasu. Potencjał drugiej elektrody równa się potencjałowi elektrody platynowej, umieszczonej w nasyconym roztworze czystego chlorku rtęciawego.

Podczas pracy zestawionego w podany sposób ogniwa anoda stale jest poddawana depolaryzacji przez redukcyjne działania soli rtęciawych, a katoda przez utleniające oddziaływanie jodu. Dzięki tym reakcjom, odchylenia wskazówki galwanometru dają możliwość łatwego śledzenia przebiegu miareczkowania. W rzeczy samej, wyczerpywanie się w roztworze soli rtęciawej, np. przez strącanie jej za pomocą chlorku potasu, wywołuje po zamknięciu zewnętrznego obwodu coraz mniejsze ruchy wskazówki. W punkcie końcowym miareczkowania wskazówka zatrzymuje się na podzielnicy zerowej, lub osiąga stan swego stałego spokoju. Wobec nadmiaru strącającego odczynnika zachodzi zmiana kierunku wychyleń, do czego zwykle wystarcza dodanie jednej kropli.

Do oznaczeń niniejszą metodą szczególnie nadają się roztwory rozcieńczone.

Wilno. Zakład Chemii Nieorganicznej
Uniwersytetu Stefana Batorego.

Summary.

The author describes a new method for electrometric titration of mercurous salts. In this method a galvanometer connected with two platinum wire electrodes is used. One electrode is dipped in the solution of mercurous salt to be titrated, the other in a solution of iodine and potassium iodide. The potential of the latter electrode is equal to that of a platinum electrode in a saturated solution of pure mercurous chloride.

During the work of the cell thus combined, the anode remains depolarized by the reducing effect of mercurous salt, and the cathode — through the oxidating influence of iodine. Owing to these reactions, the approach of the end point can be conveniently noticed by observing the indications of the galvanometer. In fact, the gradual exhaustion of mercurous salt

in the solution, for example its precipitation with potassium chloride, reduces the deflections of the galvanometer needle. At the equivalence point of the titration the latter stops at the zero point, or at its position of rest. An excess of precipitating reagent, (the addition of one drop is usually sufficient) makes the needle to move in the opposite direction.

Laboratory of Inorganic Chemistry
of the University of Wilno.

PRZYPISY.

- 1) H. H. Willard i P. Young, J. Am. Chem. Soc. **52**, 557 (1930). 2) W. D. Treadwell i L. Weiss, Helv. Chim. Acta **2**, 691 (1919), 3) I. M. Kolthoff i E. J. A. Verzijl, Rec. trav. chim. Pays-Bas **42**, 1056 (1923). 4) E. Muller, H. Aarflot, Rec. trav. chim. Pays-Bas **43**, 874 (1924). 5) G. Spacu i P. Spacu, Z. anal. Chem. **96**, 188 (1934). 6) C. Mayr i G. Burger, Monatsh. **53/54**, 493 (1929). 7) C. Mayr i G. Burger, Monatsh. **56**, 113 (1930). 8) C. W. Foulk i A. T. Bawden, J. Am. Chem. Soc. **48**, 2045 (1926).
-

KSIĄŻKI I BROSZURY NADESŁANE DO REDAKCJI

Kazimierz Sławiński

Krótki opis Zakładu Chemii Organicznej Uniwersytetu Stefana Batorego

Wilno 1936 — Str. 34

Jest to historia placówki naukowej i dydaktycznej, stworzonej przez autora, którą kierował od roku 1920 do roku 1935. Zawiera wykaz personelu nauczycielskiego, podaje koszty urządzenia i prowadzenia zakładu; dalej opis oddziału dydaktycznego i sposób praktycznego szkolenia młodzieży w chemii organicznej; potem opis oddziału naukowego i wykaz osób, które tam pracowały, z podaniem wyników ich badań, opublikowanych w druku, również prac Prof. K. Sławińskiego z historii nauk ścisłych i podręczników tłumaczonych. Do tego są włączone wiadomości o udziale pracowników naukowych zakładu w zjazdach naukowych, o stypendiach zagranicznych i krajowych, przez pracowników otrzymywanych, i spis książek podręcznej biblioteki zakładowej. Na zakończenie podany jest regulamin zakładu.

Broszura Prof. K. Sławińskiego daje obraz tego, czym jest dziś Zakład Chemii Organicznej U. S. B. w Wilnie, czym żyje i do czego dąży, i jest cennym przyczynkiem dla przyszłego historyka życia naukowego w Wilnie w pierwszych latach odrodzenia sławnej Almae Matris Vilmensis.

Redakcja.

OD REDAKCJI NA MOCY UCHWAŁ ZARZĄDU GŁÓWNEGO POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO:

W ROCZNIKACH CHEMII 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 czasopismach 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 cm² klisz kreskowych lub 120 cm² klisz siatkowych, autor ponosi koszt druku nadliczbowych stron i sporządzenia dalszych klisz (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).

KOREKTĘ (drugą) prowadzi sami autorzy, przy czym ponoszą oni koszt, spowodowane dokonywaniem większych zmian w pierwotnym tekście rękopisu.

PRACE winny być pisane możliwie zwięźle 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 liniami 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,—. Klisze: 1 cm² kliszy kreskowej gr 6, 1 cm² kliszy 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 CHEMII

publiés par la Société Chimique de Pologne, t. 17, N-o 2
Février 1937.

B. MÉMOIRES:	Pg.
8. J. Suszko: L'oeuvre de V. Grignard	43
9. T. Urbański: Henry Le Chatelier — fondateur de la théorie d'explosion	53
10. K. Karczewski: Sur les tensions électriques dans la zone de contact de deux phases liquides. VII	61
11. W. Jacek: Sur la vitesse de dissolution des corps réduits en fragments. III	64
12. W. Trzebiatowski: La détermination précise des constantes réticulaires du diamant et du graphite	73
13. E. Michalski: Nouvelle méthode électrométrique de dosage des sels mercurieux	83
C. LIVRES NOUVEAUX	88