T. 17 (1937) LISTOPAD—GRUDZIEŃ Zeszyt 11—12

ROCZNIKI CHEMII

MIESIĘCZNIK

POLITECHNIKA ŚLĄSKA BIBLIOTEKA GŁÓWNA P. 162/37

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.

74. *A. Basiński* i *J. Sawicka:* O trwałości hydrozoli haloidków srebra 605

75. *J. H. Kolitowska:* O otrzymywaniu kwasu podfosforowego z P_2J_4 i PJ_3 616

76. *T. Miłobędzki, J. H. Kolitowska* i *Z. Berkan:* O otrzymywaniu kwasu podfosforowego z fosforu czerwonego 620

77. *W. Zacharewicz:* O działaniu dwutlenku selenu na nopinen 630

78. *M. Centnerszwer* i *M. Swierczewska:* Obniżenie temperatur wrzenia przez substancje nielotne w układach trójskładnikowych. I. Wpływ chlorku potasu na temperaturę wrzenia wodnych roztworów chlorku wapnia 642

79. *L. Sznajder* i *J. Sznajder:* O działaniu strąconego srebra na roztwory żelazicyjanku potasu 649

80. *J. Kamecki:* Wpływ pochodzenia tlenku cynku na jego szybkość rozpuszczania się w kwasach 657

Zeszyt zamknięto dnia 10 grudnia 1937 r.

Do niniejszego zeszytu dołączono spis rzeczy i kartę tytułową tomu 17 Roczników Chemii.

Polskie Towarzystwo Chemiczne

zawiadamia:

że termin zgłoszeń oraz wpłacania wpisowego na

X Kongres Chemiczny w Rzymie

(15—21. V. — 1938 r.) **upływa dnia 31 stycznia 1938 r.**

Formularze zgłoszeń znajdują się w Sekretariacie Zarządu Głównego P. T. Ch. oraz w Zarządach Oddziałów Lokalnych (Kraków, Lwów, Poznań, Wilno, Łódź).

Zgłoszenia na formularzach **oraz wpisowe należy kierować do Sekretariatu Zarządu Głównego P. T. Ch.** (W-wa, Politechnika, Polna 3, konto P. K. O. 505) nie później niż **do dnia 10 stycznia 1938 r.**

Polskie Towarzystwo Chemiczne nie bierze na siebie odpowiedzialności za punktualne załatwienie zgłoszeń i przekazanie wpisowego po tym terminie.

Termin nadsyłania referatów do Rzymu **upływa dnia 28 lutego 1938 r. W związku z tym P. T. Ch. zwraca się z prośbą do uczestników Kongresu zgłaszających referaty o nadsyłanie ich do Sekretariatu P. T. Ch. w nieprzekraczalnym terminie 15 lutego 1938 r.**

Językami oficjalnymi na X Międzynarodowym Kongresie Chemicznym w Rzymie są języki: włoski, francuski, niemiecki, angielski. Prezydium Kongresu zgodziło się również na drukowanie prac w języku polskim, jednakże z tym warunkiem, że prace te będą zaopatrzone w obszerne streszczenia, zredagowane w jednym z języków oficjalnych.

Organizacją wyjazdu zajmuje się Polskie Biuro Podróży „Orbis“, które wyda odpowiedni komunikat.

Główny Komitet Wykonawczy IV Zjazdu Chemików Polskich

zawiadamia
iż

ZJAZD

odbędzie się w Wilnie w czerwcu 1938 r.

Członkiem Zjazdu może być każdy interesujący się zagadnieniami chemii teoretycznej lub technicznej lub też nauczaniem chemii

Zgłaszanie referatów należy kierować pod adresem Głównego Komitetu Wykonawczego IV Zjazdu Chemików Polskich (Warszawa, Politechnika, Polna 3. Pol. Tow. Chem.)

Termin zgłaszania referatów i nadsyłania krótkich streszczeń upływa z dniem 1 lutego 1938 r.

Dalsze szczegóły dotyczące Zjazdu będą podane do ogólnej wiadomości w następnym komunikacie

GŁÓWNY KOMITET WYKONAWCZY
IV ZJAZDU CHEMIKÓW POLSKICH

TOWARZYSTWO ZAKŁADÓW CHEMICZNYCH

»STREM«

Spółka Akcyjna

ZARZĄD: WARSZAWA, UL. MAZOWIECKA Nr 7
Telefony: nr 635-36, 584-30, 303-20

Fabryki: w Strzemieszycach, Łodzi, Tarchominie i Lwowie.

Klej kostny najwyższej jakości. Specjalne kleje dla robót malarskich, tekstylnych i kartonażowych.
Klej skórny najwyższej jakości.
Elasticol — specjalny klej do fabrykacji gumy.
Tucol — klej specjalny dla mechanicznych fabryk stolarskich, prasujących na gorąco.
Klej do pasów.
Żelatyny techniczne w najwyższych gatunkach.
Spumol — środek przeciwko pienieniu się kleju.
Gliceryna farmaceutyczna, destylowana i dynamitowa.
Oleiny. Acidum oleinicum redestillatum.
Stearyna. Steracid do mieszanek gumowych.
Stearyniany: cynku techniczny i kosmetyczny, **magnezu** kosmetyczny, **glinu, wapnia.**
Olej kostny.
Mączki kostne nawozowe.

ODZNACZENIA:

Dyplom honorowy Ministerstwa Przemysłu i Handlu na Wystawie Sanitarno-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.

FUNDACJA IMIENIA
FELIKSA WIŚLICKIEGO

Prezesa Zarządu
Tomaszowskiej Fabryki Sztucznego Jedwabiu,

ma na celu stworzenie podniety do prac naukowych we wszystkich dziedzinach chemii, w szczególności zaś chemii koloidów i technologii włókna sztucznego. Komitet Fundacji, w skład którego wchodzi kilkunastu przedstawicieli chemii teoretycznej i przemysłowej, rozporządza dochodem, osiąganym przez Fundację. **Dochód Fundacji** za rok bieżący wyniesie przeszło dwadzieścia tysięcy złotych i **może być wydatkowany na subsydiowanie prac naukowych, na wydanie drukiem już wykonanych prac, oraz na stypendia dla osób, przygotowujących się do zawodowej pracy naukowej lub technicznej.**

Zainteresowane osoby i instytucje mogą zgłaszać odpowiednie propozycje listownie, do dnia 30 grudnia rb., pod adresem Komitetu Fundacji: Warszawa, Wilcza 9 a.

A. BASIŃSKI I S. SAWICKA.

O trwałości hydrozoli haloidków srebra.

Sur la stabilité des hydrosols des halogénures d'argent.

(Otrzymano 13. X. 1937 r.)

Haloidki srebra dają się otrzymywać w stanie koloidalnym jedynie wówczas, gdy w ośrodku dyspersyjnym znajdują się jony srebra, lub też jony chlorowcowe. W pierwszym przypadku ultramikrony zyskują ładunek dodatni, uwarunkowany adsorpcją jonów srebra, w drugim zaś ujemny wskutek adsorpcji jonów chlorowcowych albo kompleksów jonotwórczych typu AgX_2^-, w sensie teorii Pauly'ego. Własności zoli dodatnich różnią się znacznie od własności zoli ujemnych, co uwidacznia się wyraźnie, gdy się porównuje ich trwałość. Z haloidków srebra w stanie koloidalnym najlepiej została dotychczas zbadana trwałość jodku, który jest najmniej rozpuszczalny i właśnie najtrwalszy[1]). H. R. Kruyt i van der Willigen[2]) oznaczali stężenie minimalne jonów srebra lub jodu, niezbędne do utworzenia zolu AgJ o określonym stężeniu, w stanie całkowitej dyspersji. Okazało się, że stężenie minimalne jonów jodu jest znacznie mniejsze, niż jonów srebra. Zjawisko to tłumaczą autorzy istnieniem „położenia asymetrycznego" uwarunkowanego tym, że punkt obojętności elektrycznej nie odpowiada równoważności stechjometrycznej. Istnienie położenia asymetrycznego potwierdzają potencjometryczne pomiary stężenia jonów srebra w roztworze, powstającym przez zmieszanie równoważnych ilości KJ i $AgNO_3$. W ośrodku dyspersyjnym występuje bowiem wówczas wyraźnie nadmiar jonów Ag^+ w stosunku do tej ilości, jaka wynika z iloczynu rozpuszczalności. Za dalszy argument, popierający istnienie położenia asymetrycznego, uważają H. R. Kruyt i van der Willigen fakt, że koloid dodatni AgJ w obecności nadmiaru jonów Ag^+ zmniejsza podczas rozcieńczenia wodą swój ładunek elektryczny aż do zera, zyskując wreszcie od dalszego rozcieńczenia ładunek ujemny. Analogiczne zjawisko stwierdził A. Basiński[3]) również u zoli chlorku i bromku srebra. Oznaczając przez miareczkowanie konduktometryczne i potencjometryczne stężenie jonów wodorowych, tworzących powłokę zewnętrzną ultramikronów, H. R. Kruyt i E. J. Verwey[4]) obliczyli, że punkt ładunku zerowego *(Ladungsnullpunkt)* cząstek AgJ występuje dopiero przy stężeniu około 10^{-6} gramjonów Ag^+ w litrze, a więc jest znacznie przesunięty w kierunku nadmiaru jonów srebra. Bardziej wyczerpujące badania w tym kierunku przeprowadził ostatnio A. Gorochowsky[5]) potwierdzając wcześniejsze wnioski A. Basińskiego oraz stwierdzając, że wartość p_{Ag} — odpowiadająca stanowi izoelektrycznemu jodku srebra, w miarę wzrostu

stężenia fazy rozproszonej również wzrasta zbliżając się do wartości, odpowiadającej iloczynowi rozpuszczalności.

Zagadnienie asymetrii posiada znaczenie ogólniejsze, gdyż może stanowić przyczynę nieznacznych wprawdzie, lecz systematycznych błędów, występujących podczas miareczkowania potencjometrycznego. Dlatego też uważaliśmy za celowe porównać dokładniej trwałość dodatnich i ujemnych hydrozoli haloidków srebra z zachowaniem możliwie identycznych warunków. Albowiem, choć asymetria jodku srebra nie budzi specjalnej wątpliwości, to jednak niektórzy badacze zakładają[6]), że analogiczna asymetria występuje również w chlorku i bromku srebra, aczkolwiek materiał dowodowy w tym kierunku nie jest bynajmniej wystarczający. Na podstawie badań jednego z nas[3]) należałoby mianowicie przewidywać, że w chlorku srebra — o niezbyt małym stężeniu fazy rozproszonej — asymetria wystąpi wprawdzie również, jednakże w kierunku przeciwnym, niż w jodku. Bromek powinien zająć miejsce pośrednie.

Aby porównać trwałość dodatnich i ujemnych zoli i wyciągnąć wnioski o zjawisku asymetrii, postanowiliśmy przeprowadzić badania w następujących kierunkach: 1. ustalić minimalne stężenie jonów srebra lub jonów chlorowca, wystarczające do utrzymania koloidu o określonym stężeniu w stanie całkowitej dyspersji (stężenie to będę nazywał „*progiem trwałości*"), 2. porównać przezroczystość zoli dodatnich i ujemnych, otrzymanych w identycznych warunkach, oraz 3. oznaczyć adsorpcję jonów srebra lub chlorowca w obecności minimalnych stężeń elektrolitu. W badaniach naszych specjalną uwagę zwróciliśmy na trwałość koloidu w obrębie niewielkich stężeń jonów, znajdujących się w nadmiarze, dla uniknięcia wpływów ubocznych, jak tworzenie się soli kompleksowych itd.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.

Próg trwałości koloidów.

Jodek srebra. Ustalanie progu trwałości odbywało się w następujący sposób:

Do starannie wyparzonych i wysuszonych erlenmayerek ze szkła marki pyreks o pojemności 50 cm^3, wlewaliśmy pipetą, specjalnie skonstruowaną, o dużej dokładności, 10 cm^3 0,03 n roztworu KJ względnie $AgNO_3$, następnie mikropipetą odpowiedni nadmiar tegoż elektrolitu, dopełnialiśmy wodą dwukrotnie destylowaną do 20 cm^3 i wreszcie wśród ciągłego mieszania dodawaliśmy 10 cm^3 0,03 n $AgNO_3$, albo KJ. W ten sposób stawialiśmy szereg próbek o stężeniu elektrolitu wzrastającym w szeregu geometrycznym zagęszczając coraz bardziej granice. Stężenie fazy rozproszonej wynosiło we wszystkich naszych próbkach 10 milimoli AgJ w litrze. Po zlaniu ściśle równoważnych ilości KJ i $AgNO_3$ wytrąca się od razu gruboziarnisty osad. Dopiero przy pewnym ściśle określonym nadmiarze $AgNO_3$ albo KJ cały AgJ przechodzi w stan dyspersji. Za próg trwałości uważaliśmy to stężenie minimalne elektrolitu, przy którym nie stwierdziliśmy powstawania osadu. Do wszelkich badań używaliśmy najczystszych preparatów firmy Schering-Kahlbaum, a mianowicie: KJ — neutr. z. An., $AgNO_3$ — z. An., oraz KCl i KBr gwarantowane, marki Kahlbaum z. An. Sole przed

RD163/60

użyciem zostały starannie sproszkowane w moździerzu agatowym, wysuszone do stałej wagi i umieszczone w eksykatorze z pięciotlenkiem fosforu. Azotan srebra przechowywano stale w ciemni i odważano w czerwonym oświetleniu.

W ten sposób ustaliliśmy, że ujemny jodek srebra pozostaje całkowicie w stanie dyspersji przy stężeniu 0,044 ± 0,004 milimoli KJ w litrze.

Analogiczna wartość graniczna dla dodatniego jodku srebra wynosi 0,144 ± 0,004 milimoli $AgNO_3$ w litrze.

Z tych liczb widzimy, że asymetria jest bardzo wyraźna, przy czym punkt ładunku zerowego przesunięty jest w kierunku nadmiaru jonów srebra.

Ponieważ podczas tworzenia się hydrozolu jodku srebra w myśl równania:

$$KJ + AgNO_3 = AgJ + KNO_3,$$

powstaje również zawsze azotan potasu o stężeniu 10 milimoli w litrze, postanowiliśmy zbadać, jak na próg trwałości wpływa obecność tej soli. W tym celu oznaczyliśmy próg trwałości w obecności KNO_3 o stężeniu zdwojonym, tj. 20 milimoli KNO_3 w litrze (dodając do każdej próbki, przed otrzymaniem koloidu, odpowiednią objętość roztworu azotanu potasu, zawierającą 10 milimoli KNO_3). Uzyskaliśmy wówczas następujące progi trwałości:

dla zolu ujemnego: 0,052 ± 0,004 milimoli KJ w litrze,
dla zolu dodatniego: 0,26 ± 0,02 milimoli $AgNO_3$ w litrze.

Asymetria wystąpiła jeszcze wyraźniej. Wpływ koagulujący azotanu potasu jest nieznaczny przy zolu ujemnym, natomiast bardzo znaczny przy zolu dodatnim.

Bromek srebra. Przejdźmy z kolei do bromku srebra.

Oznaczanie progu trwałości przeprowadzaliśmy nieco odmiennie, niż poprzednio. Przy bromku srebra bowiem nawet po zlaniu równoważnych ilości KBr i $AgNO_3$ nie powstawał od razu makroskopowy osad. Dlatego też próbki o wzrastającym stężeniu elektrolitu przelewaliśmy do wyparzonych i wysuszonych probówek pyreksowych, zamykali korkami gumowymi i zostawiali w ciemni. Po 15 godzinach, obserwowaliśmy, w których probówkach widoczny jest na dnie osad, a w których cały bromek znajduje się w stanie dyspersji. Proces otrzymywania koloidu odbywał się w czerwonym oświetleniu.

Ustaliliśmy tą drogą następujące progi trwałości:

dla ujemnego zolu: 0,020 ± 0,008 milimoli KBr w litrze,
dla dodatniego: 0,048 ± 0,008 milimoli $AgNO_3$ w litrze.

Z podanych wartości wywnioskowaliśmy, że asymetria występuje również i w bromku srebra, przy czym punkt zerowy jest przesunięty w tym samym kierunku, co w jodku, to znaczy w kierunku nadmiaru jonów srebra. Asymetria ta jest jednak mniej wyraźna, niż poprzednio. Ciekawe przy tym

następuje przegrupowanie, gdy stężenie azotanu potasowego jest zdwojone, uzyskaliśmy bowiem wtedy następujące wartości:

dla zolu ujemnego: $0{,}088 \pm 0{,}008$ milimoli KBr w litrze,
dla zolu dodatniego: $0{,}064 \pm 0{,}008$ milimoli $AgNO_3$ w litrze.

Zachowanie się takie AgBr jest charakterystyczne, ale niezupełnie zrozumiałe.

Chlorek srebra. Oznaczanie przeprowadzaliśmy tak jak przy bromku srebra, z tą różnicą, że próbki obserwowaliśmy po upływie dwóch godzin.

Za próg trwałości przyjmowaliśmy zatem to stężenie minimalne elektrolitu, przy którym po upływie dwóch godzin cały zol znajdował się jeszcze w stanie dyspersji. Wielkość tę dawało się ustalić dość ostro.

Otrzymaliśmy następujące wartości:

dla zolu ujemnego: $1{,}6 \pm 0{,}2$ milimoli KCl w litrze,
dla dodatniego: $0{,}08 \pm 0{,}02$ milimoli $AgNO_3$ w litrze.

Asymetria występuje w sposób wyraźny również i w chlorku srebra, jednak w kierunku przeciwnym, niż w jodku i bromku. Punkt zerowy jest mianowicie przesunięty w kierunku nadmiaru jonów chloru. Asymetria ta staje się jeszcze bardziej wyraźna przy zdwojonym stężeniu azotanu potasu. Otrzymaliśmy bowiem wartości:

dla zolu ujemnego: $6{,}6 \pm 0{,}2$ milimoli KCl w litrze,
dla dodatniego: $0{,}275 \pm 0{,}025$ milimoli $AgNO_3$ w litrze.

Wpływ koagulujący KNO_3 jest w ogóle znaczny wskutek małej trwałości chlorku srebra, jednak specjalnie silnie uwydatnia się przy zolu ujemnym.

Stwierdzamy zatem, że chlorek srebra zachowuje się odmiennie, niż bromek i jodek. Okazało się przy tym, że tego rodzaju odwrócenie charakterystyczne dla chlorku srebra, zależy w dużej mierze od stężenia fazy rozproszonej. Oznaczając bowiem próg trwałości dla zolu o stężeniu fazy rozproszonej 1 milimol AgCl w litrze, a więc dziesięciokrotnie mniejszym, niż poprzednio, uzyskaliśmy liczby:

dla ujemnego zolu: $0{,}015 \pm 0{,}005$ milimoli KCl w litrze,
dla dodatniego zolu: $0{,}050 \pm 0{,}005$ milimoli $AgNO_3$ w litrze.*)

Jak widzimy, granice się odwróciły i zanikła poprzednio występująca niezgodność w porównaniu z jodkiem i bromkiem. Należy również zaznaczyć, że i podczas obserwacji makroskopowej zoli w dość szerokim zakresie stężeń KCl i $AgNO_3$ stwierdziliśmy, że przy stężeniu 10 milimoli AgCl w litrze, zol dodatni jest wyraźnie trwalszy, niż ujemny, natomiast przy

*) Próg trwałości zolu rozcieńczonego oznaczaliśmy po upływie sześciu godzin stania próbek.

stężeniu fazy rozproszonej 1 milimol w litrze, trwalszym jest zol ujemny. Konstatujemy zatem, że stosunek trwałości zolu dodatniego i ujemnego chlorku srebra zależy w wybitnym stopniu od stężenia fazy rozproszonej.

Przeźroczystość zoli.

Po ustaleniu progów trwałości postanowiliśmy porównać dodatnie i ujemne hydrozole w szerszym zakresie stężeń dodanego elektrolitu. W tym celu oznaczyliśmy przeźroczystość zoli posługując się kolorymetrem fotoelektrycznym, którego zasadniczą część składową stanowiły dwie komórki selenowe, znajdujące się w położeniu skompensowanym, oraz odpowiednio czuły galwanometr wskazówkowy.

Przed rozpoczęciem pomiarów nastawialiśmy za pomocą oporów kompensacyjnych skalę galwanometru tak, aby po przejściu przez czysty ośrodek dyspersyjny (0,01 n KNO_3) wskazówka stała na zerze, zaś przy całkowitym zaciemnieniu — na stu. W tych warunkach odczytanie galwanometru dawało bezpośrednio natężenie światła absorbowanego w procentach, czyli stosunek: $100 \cdot \frac{J}{J_0}$, gdzie J oznacza natężenie światła po przejściu przez warstwę zolu, zaś J_0 — natężenie światła po przejściu przez czysty ośrodek dyspersyjny. Stosunek: $\frac{J}{J_0}$ będziemy nazywali stopniem zmętnienia zolu. Do pomiarów używaliśmy naczyń o grubości 10 i 20 mm. Źródło światła stanowiła żarówka mleczna, zasilana prądem akumulatorowym. Światło przechodziło poza tym przez filtry. Aby uniknąć rozkładającego wpływu światła na zole, stosowaliśmy przeważnie filtry czerwone, przeprowadzaliśmy jednak pomiary również i w barwie uzupełniającej, tj. stosując filtry zielone, a czasami i niebieskie. Sposób otrzymywania koloidów pozostał zasadniczo bez zmiany. *) Ponieważ przeźroczystość zoli zaraz po otrzymaniu zmienia się bardzo szybko, mierzyliśmy ją ze stoperem w ręku po ściśle określonym czasie (licząc od otrzymania zolu), a mianowicie po: 2, 5, 10, 15 i 20 minutach. Stopień przezroczystości zolu po danym czasie możemy uważać w tych warunkach za miarę jego trwałości. Zgodnie bowiem z prawem Beera natężenie światła J po przejściu przez warstwę zawiesiny o grubości d jest określone przez równanie:

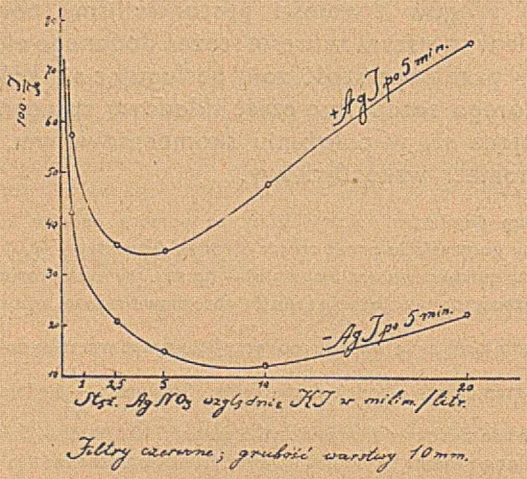
$$J = J_0 \cdot e^{-\beta \pi n r^3 d},$$

gdzie J_0 oznacza natężenie światła padającego, r promień cząstki, n liczbę cząsteczek i wreszcie β stałą rozpraszania. W miarę postępu koagulacji zmieniają się wielkości r i n, przy czym wzrost średniej powierzchni cząsteczek wpływa w silniejszym stopniu, niż spadek ich liczby, powodując wzrost stopnia zmętnienia. Należy przy tym zaznaczyć, że podczas koagulacji zolu wskutek wzrostu cząstek maksimum rozpraszania przesuwa się w stronę fal widzialnych.

Jodek srebra. Mierzyliśmy przeźroczystość hydrozoli dodatnich o zawartości od 0,1 do 50 milimoli $AgNO_3$, oraz ujemnych o zawartości od 0,1 do 250 milimoli KJ w litrze. Stężenie fazy rozproszonej wynosiło zawsze 10 milimoli AgJ w litrze. W całym zakresie badanych stężeń zol dodatni wykazywał większe zmętnienie, niż ujemny, przy czym różnice są bardzo znaczne. Dla ilustracji przytaczam jeden z wielu wykresów, w którym na osi odciętych zostały odłożone stężenia KJ albo $AgNO_3$, zaś na osi rzędnych

*) Do otrzymania zoli używaliśmy pipet dwóch rodzajów: 1) bardzo dokładnych z szyjką kapilarną, takich jak do ustalania progów trwałości, oraz 2) pipet o bardzo szybkim wypływie (2 sekundy); w obu przypadkach uzyskaliśmy zgodne wyniki.

natężenia światła absorbowanego w %, czyli wartości $100 \cdot \frac{J}{J_0}$ zmierzone po upływie 5 minut. Górna krzywa odtwarza absorpcję światła w zolu dodatnim, zaś dolna w zolu ujemnym. Po dłuższym czasie kształt krzywych nie ulega zmianie, jedynie wartości rzędnych są odpowiednio większe oraz wyraźniej zarysowują się minima krzywych.

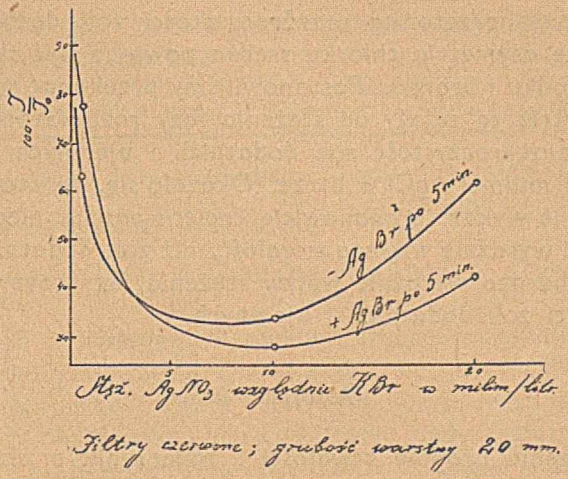


Rysunek 1.

Nasze dane eksperymentalne pozostają w zgodności z wynikami H. Schnellera[7]) i przede wszystkim z wynikami A. Gorochowskiego,[5]) uzyskanymi dla stężeń fazy rozproszonej od 1/20000 do 1/200 mola AgJ w litrze. Jeżeli zestawimy nasze wyniki z wynikami A. Gorochowskiego, to możemy zakonkludować, że niezależnie od stężenia fazy rozproszonej ujemny jodek srebra jest *caeteris paribus* bardziej przeźroczysty i bardziej trwały, niż jodek dodatni. Asymetria jodku srebra zdaje się być w ogóle wynikiem znacznie mniejszej trwałości zolu dodatniego w porównaniu z ujemnym.

Bromek srebra. Stężenie fazy rozproszonej AgBr pozostawało nadal równe 10 milimoli, natomiast stężenie elektrolitu zmienialiśmy w granicach: $AgNO_3$ od 0,1 do 20; KBr od 0,1 do 50 milimoli w litrze. Gdy badamy bromek srebra, zjawisko się komplikuje. Stosując mały nadmiar $AgNO_3$ lub KBr stwierdzamy, że zole dodatnie posiadają i tutaj większy stopień zmętnienia, niż ujemne, a więc są mniej trwałe. W miarę jednak zwiększania stężenia elektrolitu, będącego w nadmiarze, różnice w stopniach zmętnienia stają się coraz mniejsze, zanikają zupełnie, aż wreszcie przy jeszcze większych stężeniach elektrolitu (powyżej ok. 5 milimoli w litrze) zole dodatnie stają się w wyraźny sposób bardziej przeźroczyste, niż ujemne. Dla ilustracji przytaczam jeden z wykresów porównawczych (rys. 2). Krzywe, wyrażające zmianę przeźroczystości ze zmianą stężenia elektrolitu, przecinają się*). W ten sposób charakter pośredni bromku srebra występuje w całej pełni.

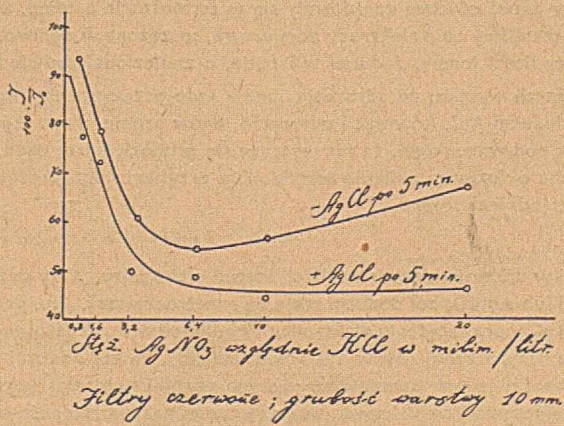
*) Analogiczne przecięcie się krzywych spotykamy w pracy A. Basińskiego (l. c. 3, str. 293), gdy chodzi o porównanie trwałości dodatnich i ujemnych zoli AgBr.



Rysunek 2.

Należy tutaj zaznaczyć, że wyniki nasze pozostają w pozornej sprzeczności z wynikami H. Schnellera[7]), który stwierdził, że przy stężeniu fazy rozproszonej 1 milimol AgBr w litrze zole ujemne są w całym zakresie stężeń elektrolitu ($AgNO_3$ lub KBr) przeźroczystsze, niż *caeteris paribus* zole dodatnie. Przypuszczaliśmy, że ta sprzeczność wyników tkwi w jakichś niedostrzegalnych błędach pomiarowych i dlatego postanowiliśmy powtórzyć pomiary Schnellera. Okazało się jednak, że przy stężeniu fazy rozproszonej 1 milimol AgBr w litrze zole ujemne są w istocie — zgodnie z jego badaniami — w całym zakresie stężeń elektrolitu bardziej przeźroczyste i trwałe, niż dodatnie. Spotykamy się zatem tutaj również z ciekawym wpływem stężenia fazy rozproszonej na trwałość zoli.

Chlorek srebra. Przejdźmy z kolei do chlorku srebra. Pomiary przeprowadzaliśmy przy stężeniu fazy rozproszonej 10 milimoli AgCl, oraz przy stężeniu elektrolitu: $AgNO_3$ od 0,1 do 20 milimoli i KCl od 0,8 do 20 milimoli w litrze. W całym zakresie stężeń elektrolitu stwierdziliśmy nieco mniejszą przeźroczystość zoli ujemnych. Dla przykładu przytaczamy jeden z wykresów.



Rysunek 3.

Opierając się przeto na przeźroczystości zoli dochodzimy również do wniosku, że asymetria chlorku srebra powinna być skierowana przeciwnie, niż u jodku i bromku. Postanowiliśmy przekonać się, czy i w jakim stopniu asymetria ta zależy od stężenia fazy rozproszonej. W tym celu zmierzyliśmy przeźroczystość zoli dodatnich i ujemnych o stężeniu fazy rozproszonej 1 milimol AgCl w litrze. Okazało się, że stosunki odwracają się: zole ujemne wykazują mianowicie *caeteris paribus* nieco większą przeźroczystość*) i wyraźnie większą trwałość, niż zole dodatnie. I tutaj zatem uwypukla się bardzo wyraźnie wpływ stężenia fazy rozproszonej na stosunek trwałości zoli dodatnich i ujemnych.

Adsorpcja jonów.

Po oznaczeniu progów trwałości i zmierzeniu przezroczystości zoli wykonaliśmy szereg pomiarów adsorpcji jonów bromu, jodu i srebra przez hydrozole bromku i jodku srebra w obecności niewielkich stężeń elektrolitu.

Adsorpcję oznaczaliśmy mierząc siłę elektrobodźczą ogniw typu:

$$Ag\ (0{,}1\ n\ AgNO_3)\ \text{nasyc.}\ KNO_3 + \text{agar}\ (AgX + KX)\ Ag$$

metodą kompensacyjną Poggendorffa. W tym celu stosowaliśmy mostek obrotowy z drutem platynowo-irydowym oraz w charakterze przyrządu zerowego galwanometr strunowy Edellmanna ze struną platynową. Naczynia elektrodowe wykonane były ze szkła pyreksowego, pokrytego z zewnątrz czarną emalią, albo ze szkła żółto-brunatnego, i przed użyciem były starannie parzone. Obie elektrody łączono w ogniwo za pomocą rurek z nasyconym roztworem KNO_3 w zastygłym agarze. (Konstrukcja elektrod była tego rodzaju, że utrudniała dyfuzję KNO_3 w głąb roztworu.) Koloid otrzymywaliśmy tak jak poprzednio. Aby zmniejszyć do minimum błędy pipetowania, posługiwaliśmy się pipetami dużymi o pojemności 70 i 90 cm^3, z szyjką kapilarną i płaszczem termostatowym z termometrem. Ciecz wciągaliśmy pompą wodną poprzez płuczkę i wentyl zabezpieczający. Sprawdzenie jednej z tych pipet dało nam liczby następujące (waga wylanej wody): 69,8034; 69,8020; 69,8016; 69,8024; 69,8014. Temperatura płaszcza, okalającego pipetę, wynosiła 20^0; poza tym płyny przed użyciem znajdowały się w termostacie o temp. $20^0 \pm 0{,}1^0$. Również w termostacie umieszczaliśmy obie elektrody pomiarowe, sprzężone w ogniwo. Wielkość adsorpcji obliczaliśmy z różnicy ilości jonów, dodanej w istocie, a znalezionej doświadczalnie.

Z pomiarów naszych wynika, że adsorpcja jonów jodu przez ujemny AgJ jest większa, niż jonów srebra przez dodatni AgJ. Również i adsorpcja jonów bromu przez AgBr jest większa, niż jonów srebra, jednak pod warunkiem, że nie wytrąca się gruboziarnisty osad. Wówczas bowiem nieregularna i znaczna okluzja komplikuje wyniki. Dla przykładu przytaczam jedynie kilka wyników, uzyskanych z jodkiem srebra.

---

*) Przynajmniej w zakresie niezbyt wielkich stężeń elektrolitu. Przy dużym bowiem stosunkowo nadmiarze KCl lub $AgNO_3$ zol dodatni staje się przeźroczystszy. Np. przy stężeniu fazy rozproszonej 1 milimol AgCl i przy stężeniu elektrolitu 19 milimoli w litrze (stosunek stężenia elektrolitu do stężenia fazy rozproszonej równy 19) stwierdziliśmy, że zol dodatni jest znacznie przeźroczystszy. W obecności jednak stosunkowo dużego stężenia chlorku potasowego mogą się tworzyć częściowo połączenia kompleksowe, wskutek czego rozpuszczalność AgCl może wzrastać, a trwałość maleć.

Adsorpcja jonów jodu i srebra przez hydrozol AgJ, zmierzona po upływie godziny licząc od otrzymania zolu *).

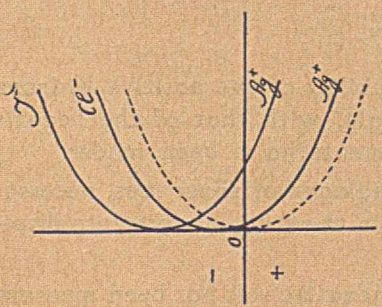
Stężenie fazy rozproszonej 10 milimoli AgJ w litrze, temp. 20°.

Dodany nadmiar jonów J' lub Ag· w mmolach/litr. .	$4{,}44.10^{-5}$	$10{,}0.10^{-5}$	$40{,}0.10^{-5}$
Adsorpcja jonów Ag· przez zol dodatni w mmolach/litr	$3{,}3.10^{-5}$	$4{,}1.10^{-5}$	$5{,}4.10^{-5}$
Adsorpcja jonów J' przez zol ujemny w mmolach/litr	$3{,}9.10^{-5}$	$5{,}0.10^{-5}$	$7{,}1.10^{-5}$

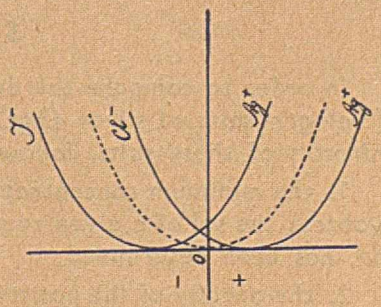
Wyniki nasze z jodkiem i bromkiem srebra pozostają w zgodności z wynikami, uzyskanymi przez A. Lottermosera i W. Pettersena[8]) oraz przez H. R. Kruyta i E. J. Verweya (l. c.). Jeżeli weźmiemy poza tym pod uwagę, że dla chlorku srebra adsorpcja jonów srebra jest — według danych A. Lottermosera — większa, niż jonów chloru, to stwierdzimy, że między progiem trwałości, przeźroczystością i adsorpcją istnieje równoległość. Z pomiarów adsorpcji wynika zatem również, że asymetria chlorku srebra — przy niezbyt małym stężeniu fazy rozproszonej — powinna być skierowana w przeciwnym kierunku, niż jodku i bromku.

ZESTAWIENIE WYNIKÓW.

Zestawiając wyniki doświadczalne dochodzimy do ciekawego wniosku, że asymetria haloidków srebra zależy od stężenia fazy rozproszonej. Wskazują na to progi trwałości oraz pomiary adsorpcji jonów. Przy niewielkich stężeniach fazy rozproszonej (np. 1 milimol AgX w litrze) punkt ładunku zerowego znajduje się dla wszystkich trzech soli po stronie nadmiaru jonów srebra. Przy większych stężeniach dla jodku i bromku pozostaje nadal przesunięty w kierunku jonów srebra, natomiast dla chlorku srebra przesuwa się w kierunku jonów chloru: asymetria chlorku srebra odwraca się. Powyższą konkluzję odtworzyliśmy graficznie na rys. 4 i 5, przedsta-



Rysunek 4.



Rysunek 5.

*) Adsorpcja zależy w dużej mierze od stopnia *starości* koloidu, zwłaszcza w zolu ujemnym. Dlatego też podajemy czas, po jakim została zmierzona. Wyniki w tablicy zostały podane po uwzględnieniu poprawki na drobne zanieczyszczenia soli, oraz na ważenie w próżni.

wiających asymetrię chlorku i jodku srebra. Rys. 4 odpowiada stężeniu fazy rozproszonej 1 milimol i rys. 5 stężeniu 10 milimoli AgX (X = Cl, J) w litrze. Krzywa kreskowana oznacza przypadek idealny, gdy punkt obojętności elektrycznej pokrywa się z punktem równoważności stechiometrycznej.

Analogiczny wpływ stężenia fazy rozproszonej również się uwidacznia, gdy porównujemy przeźroczystości zoli dodatnich i ujemnych w szerszym zakresie stężeń elektrolitu. — Ujemny hydrozol jodku srebra jest niezależnie od stężenia fazy rozproszonej bardziej przeźroczysty i trwały, niż dodatni. W bromku srebra stosunki się już komplikują. W niewielkich stężeniach fazy rozproszonej zol ujemny jest również przeźroczystszy i trwalszy od dodatniego; przy większych natomiast stężeniach fazy rozproszonej zol ujemny jest przeźroczystszy od dodatniego jedynie w obecności niewielkich stężeń elektrolitu, znajdującego się w nadmiarze (KBr lub $AgNO_3$); przy większych natomiast stężeniach elektrolitu — odwrotnie: krzywe się przecinają. — Chlorek wreszcie srebra wykazuje przy niewielkich stężeniach fazy rozproszonej większą przeźroczystość i trwałość zolu ujemnego, zaś przy większych stężeniach fazy rozproszonej przeźroczystszy i trwalszy jest zol dodatni.

Poczuwamy się do miłego obowiązku wyrazić wdzięczność kierownikowi zakładu, prof. dr. E. Bekierowi za stworzenie nam warunków umożliwiających wykonanie opisanych badań, oraz prof. dr. W. Mozołowskiemu za wypożyczenie niektórych aparatów.

Zakład Chemii Fizycznej
Uniwersytetu Stefana Batorego, Wilno.

Summary.

In order to compare the degree of stability of the positive hydrosols of halogen salts of silver (AgCl, AgBr, AgJ), with that of the negative hydrosols of these salts, following experiments ha e been made:

1. the minimum concentration of the halogen or silver ions, necessary to obtain the sol of a given concentration in the state of complete dispersion, has been determined;

2. the opacity of the positive and the negative sols has been measured with the aid of the photoelectric colorimeter at various concentrations of the halogen or silver ions;

3. a series of measurements of the amount of excessive halogen or silver ions adsorbed by the silver bromide or silver iodide sol has been executed.

The conclusion of these experiments is that the asymmetry of the sols of halogen salts of silver depends on the concentration of the dispersed phase. For small concentrations (e. g. 1 millimol AgX per litre) the isoelectric point is on the side of the silver ions for the three silver sols investigated. For higher concentrations (e. *g.* 10 millimols AgX per litre) the isoelectric point remains in the region of silver ions in the case of silver bromide and silver iodide, whereas it is shifted to the region of the chlorine ions in the case of silver chloride.

Institute of Physical Chemistry
University, Wilno.

PRZYPISY.

1) H. R. Kruyt i van der Willigen, Z. physik. Chem. A. **139**, 53 (1928); A. Basiński, Kolloid-Beih. **36**, 257 (1932); (tamże zebrana wcześniejsza literatura); Roczniki Chem. **13**, 117 (1933); **14**, 1017 (1934); **15**, 430 (1935); H. R. Kruyt i E. J. Verwey, Z. physik. Chem. A. **167**, 137, 149, 312 (1933); G. N. Gorochowsky, J. Phys. Chem. **39**, 465 (1935); G. N. Gorochowsky i R. J. Protassow, Z. physik. Chem. A. **174**, 122 (1935); Żurn. fiz. chim. **7**, 354 (1936); 2) H. R. Kruyt i van der Willigen, Z. physik. Chem. A. **139**, 53 (1928); 3) A. Basiński, Kolloid-Beih. **36**, 257 (1932); 4) H. R. Kruyt i E. J. Verwey, Z. physik. Chem. A. **167**, 161 (1933); 5) G. N. Gorochowsky i J. R. Protassow, Z. physik. Chem. A. **174**, 122 (1935); Żurn. fiz. chim. **7**, 354 (1936); 6) E. J. Verwey, Kolloid-Z. **372**, 191 (1935); 7) H. Schneller, Kolloid-Z. **71**, 180 (1935); 8) A. Lottermoser i A. Pettersen, Z. physik. Chem. A. **133**, 69 (1929).

J. H. KOLITOWSKA.

O otrzymywaniu kwasu podfosforowego z P_2J_4 i PJ_3.

Sur la préparation de l'acide hypophosphorique en partant de P_2J_4 et de PJ_3.

(Otrzym.: 30. X. 1937 r.).

Kwas podfosforowy $H_4P_2O_6$ był przeze mnie już dawniej otrzymany z P_2J_4[1]), PCl_3[2]) i PBr_3[3]) przez utlenienie produktów hydrolizy tych haloidków, przy czym P_2J_4 był poddawany hydrolizie w temperaturze 0° 12% roztworem NaOH, zawierającym duże ilości H_2O_2 (w $H_4P_2O_6$ znalazło się około 24% P, zawartego w użytym do reakcji P_2J_4).

I. Otrzymywanie $H_4P_2O_6$ z P_2J_4.

Postawiłam sobie za zadanie przekonać się, czy wydajność $H_4P_2O_6$ wzrośnie, jeżeli P_2J_4 hydrolizować i utleniać produkty hydrolizy w analogicznych warunkach, jak to czyniłam z PCl_3 i PBr_3, a mianowicie stosować utlenianie jodem w środowisku $p_H \approx 5{,}7$.

Nie opisuję przebiegu samego doświadczenia, które było przeprowadzane zupełnie tak samo, jak to opisałam w przypadku PCl_3 i PBr_3, a więc hydrolizy, utleniania, strącania soli barowych, usuwania baru, strącania kwasu podfosforowego w postaci podfosforanu srebra $Ag_4P_2O_6$.

P_2J_4 użyty do reakcji pochodził z firmy E. de Haën. Do reakcji brałąm zawsze porcje około 2 g P_2J_4 i utleniałam 150 cm³ 0,1 n J_2 (+ KJ), co stanowi 70% ilości jodu, potrzebnej do utlenienia P^{+II} do P^{+V}: około 110 cm³ odbarwiało się momentalnie, dalsze około 30 cm³ w ciągu doby, około 10 cm³ nie wchodziło w reakcję. Nadmiar ten usuwałam jak zwykle przez ogrzewanie roztworu na łaźni wodnej. Cały kwas podfosforowy miałam ostatecznie rozcieńczony w kolbie miarowej na 500 cm³. Z takiego roztworu brałam 100 cm³ do oznaczania ogólnej ilości fosforu, zawartego w solach barowych, czyli przekształconego w fosforany i podfosforany.

Oto wyniki poszczególnych doświadczeń:

Ilość g P_2J_4:	cm³ cieczy:	Ilość g $Mg_2P_2O_7$:	% P_2J_4 przekszt. w sole barowe:
2,05	100	0,1312	81,87
2,02	,,	0,1371	86,82
2,02	,,	0,1373	86,94
2,04	,,	0,1373	86,02
2,04	,,	0,1406	88,16
			przeciętnie 85,96

W pozostałych 400 cm^3 strącałam podfosforan srebra $Ag_4P_2O_6$ w obecności H_3PO_4. Oto otrzymane ilości $Ag_4P_2O_6$:

Ilość g P_2J_4:	cm^3 cieczy:	Ilość g $Ag_4P_2O_6$:	% P_2J_4 przekszt. w $Ag_4P_2O_6$:
2,05	400	0,75	44,19
2,02	,,	0,77	45,92
2,04	,,	0,74	43,82
2,04	,,	0,75	44,41
		przeciętnie	44,58

W surowym produkcie $Ag_4P_2O_6$ (po rozpuszczeniu w 2n H_2SO_4) oznaczałam ilość zawartego srebra jako AgCl. W przesączu po AgCl po kilkugodzinnym ogrzewaniu na łaźni wodnej ($H_4P_2O_6 + H_2O = H_3PO_3 + H_3PO_4$) oznaczałam jodometrycznie kwas fosforawy. Wyniki analiz wskazują, że miałam do czynienia z czystym $Ag_4P_2O_6$.

Ilość g AgCl (z $Ag_4P_2O_6$):	Liczba zużytych do utlenienia cm^3 0,1 n J_2:	Liczba cm^3 0,1 n J_2 obliczona:
0,3587	12,85	12,51
0,3766	13,45	13,13

Analiza $Ag_4P_2O_6$ przekrystalizowanego z mieszaniny 2n HNO_3 + $AgNO_3$:

z 0,2948 g $Ag_4P_2O_6$ otrzymałam 0,2859 g AgCl,
,, 0,2348 g ,, ,, 0,2276 g ,, ,
obliczono dla $Ag_4P_2O_6$ 73,19% Ag,
otrzymano I 73,00% II 72,97%.

II. Otrzymywanie $H_4P_2O_6$ z PJ_3.

Doświadczenie przeprowadzone było tak samo, jak w przypadku PCl_3 i PBr_3. PJ_3 użyty do reakcji pochodził z firmy E. de Haën. Do reakcji brałam zawsze porcję około 3 g PJ_3 i utleniałam 90 cm^3 0,1 n J_2, co stanowi około 60% ilości jodu, potrzebnej do utlenienia P^{+III} do P^{+V}: około 70 cm^3 odbarwiało się momentalnie, dalsze 20 cm^3 w ciągu doby, tak że nazajutrz roztwór był koloru jasnosłomkowego. Nadmiar jodu usuwałam jak zwykle przez ogrzewanie roztworu na łaźni wodnej. Cały kwas podfosforowy rozcieńczałam wreszcie do kolby miarowej na 500 cm^3 i analizowałam jak wyżej.

Oto wyniki poszczególnych doświadczeń:

Ilość g PJ_3:	cm^3 cieczy:	Ilość g $Mg_2P_2O_7$:	% PJ_3 przekszt. w sole barowe:
2,97	100	0,1366	85,04
2,94	,,	0,1354	85,15
3,12	,,	0,1400	82,97
3,10	,,	0,1344	80,94
2,95	,,	0,1357	85,05
3,07	,,	0,1317	79,32
2,95	,,	0,1290	80,85
2,95	,,	0,1353	84,80
3,00	,,	0,1354	83,45
2,93	,,	0,1320	83,30
		przeciętnie	83,09

W pozostałych 400 cm^3 strącałam podfosforan srebra $Ag_4P_2O_6$ w obecności H_3PO_4. Oto otrzymane ilości $Ag_4P_2O_6$:

Ilość g PJ_3:	cm^3 cieczy:	Ilość g $Ag_4P_2O_6$:	% PJ_3 przekszt. w $Ag_4P_2O_6$
2,97	400	0,65	38,21
2,94	,,	0,65	38,60
3,12	,,	0,69	38,61
3,10	,,	0,62	34,92
2,95	,,	0,65	38,47
3,07	,,	0,60	34,12
2,95	,,	0,62	36,70
2,95	,,	0,65	38,47
		przeciętnie	37,28

Analiza surowego produktu $Ag_4P_2O_6$ poddanego hydrolizie:

Ilość g AgCl (z $Ag_4P_2O_6$):	Liczba zużytych do utlenienia cm^3 0,1 n J_2:	Liczba cm^3 0,1 n J_2 obliczona:
0,3698	12,75	12,90
0,3726	12,78	13,08

Analiza $Ag_4P_2O_6$ przekrystalizowanego z mieszaniny 2n HNO_3 + $AgNO_3$:

I. z 0,2646 g $Ag_4P_2O_6$ otrzymałam 0,2560 g AgCl
II. z 0,3024 g ,, ,, 0,2925 g ,,
Obliczono dla $Ag_4P_2O_6$ 73,19% Ag
Otrzymano: I. 72,82; II. 72,80.

Streszczenie.

Został otrzymany kwas podfosforowy ze związku fosforu dwudodatniego P_2J_4 i trójdodatniego PJ_3, a mianowicie przez utlenienie produktów hydrolizy P_2J_4 i PJ_3 roztworem wielojodku w środowisku $p_H \approx 5{,}7$. Wydajność kwasu podfosforowego wynosiła: z P_2J_4 — 44,6%, z PJ_3 — 37,3%. Autorka powołuje się na swe poprzednie prace, w których wydajność kwasu podfosforowego otrzymanego w analogicznych warunkach wynosiła z PCl_3 około 10%, zaś z PBr_3 około 55%.

Résumé.

En poursuivant ses recherches sur la formation de $H_4P_2O_6$ l'auteur a oxydé avec de l'iode dans une ambiance à $p_H \approx 5{,}7$ les produits de l'hydrolyse de P_2J_4 et PJ_3. Cette oxydation a donné du $H_4P_2O_6$ correspondant

à 44,6% de phosphore mis en réaction sous forme de P_2J_4, et 37,3% en cas de PJ_3. L'auteur rappelle ses travaux précédents dans lesquels dans des conditions analogues un rendement d'environ 10% en $H_4P_2O_6$ pour le PCl_3 et env. 55% pour le PBr_3 fut obtenu.

PRZYPISY.

1) J. H. Kolitowska, Roczniki Chem. **15**, 29 (1935) — Chem. Zentr. 1936. I. 1828; 2) J. H. Kolitowska, Roczniki Chem. **16**, 313 (1936)—Chem. Zentr. 1936. II. 2689; 3) J. H. Kolitowska, Z. anorg. allg. Chem. **230**, 310 (1937).

Zakład Chemii Nieorganicznej
Politechniki Warszawskiej.

T. MIŁOBĘDZKI, J. H. KOLITOWSKA I Z. BERKAN.

O otrzymywaniu kwasu podfosforowego z fosforu czerwonego *).

Sur la préparation de l'acide hypophosphorique en partant du phosphore rouge.

(Otrzymano 30. X. 1937 r.)

Otrzymywanie kwasu podfosforowego $H_4P_2O_6$ przez utlenianie różnymi sposobami samego fosforu nie jest łatwe: trwa długo i jest mało wydajne. Łatwiej i z lepszą wydajnością daje się $H_4P_2O_6$ otrzymywać z pewnych związków fosforu, mianowicie przez utlenianie produktów hydrolizy niższych haloidków tego pierwiastka: J. H. Kolitowska[1]), gdy utleniała produkty hydrolizy P_2J_4 w roztworze alkalicznym wodą utlenioną, otrzymała podfosforan z wydajnością około 24%; gdy zaś jako środkiem utleniającym posługiwała się roztworem wielojodku, z produktu hydrolizy PCl_3 otrzymywała przy $P_H \sim 5{,}7$ około 10% wydajności $H_4P_2O_6$ [2]); w ten sam sposób z PBr_3 około 50% [3]), z PJ_3 około 37%, wreszcie z P_2J_4 — około 44,5% $H_4P_2O_2$ (ob. artykuł poprzedni).

Powodzenie posługiwania się w celu otrzymania $H_4P_2O_6$ roztworem wielojodku przy $P_H \sim 5{,}7$ skłoniło nas do zastosowania tego sposobu również do czystego fosforu.

Pod tym względem doświadczenie z białym fosforem nie udało się: biały fosfór, najbardziej jak się dało rozdrobniony, poddany działaniu roztworu $J_2 + KJ$ przy $P_H \sim 5{,}7$ zbijał się w większe kawałki, czerwieniał i utlenianie przebiegało bardzo powoli.

Natomiast dobrze się udało utlenianie tą metodą fosforu czerwonego, sproszkowanego i zawieszonego w płynie; płyn był podczas utleniania mechanicznie mieszany. Dla utrzymania $P_H \sim 5{,}7$ do $\sim 4{,}6$ posługiwaliśmy się buforem octanowym. Wydajność $H_4P_2O_6$, obliczona w stosunku do fosforu, który się utlenił, wynosiła zależnie od sposobu utleniania, od 29,5% do 34,06%; ponieważ w reakcję wchodziło z górą 90% fosforu, z tego wypada, że wydajność w stosunku do użytego do doświadczeń fosforu wynosiła do 31,5%. Przekonaliśmy się poza tym, że utlenianie w odpowiednio dobranych warunkach daje się doprowadzić do pożądanego końca mniej więcej w dobę, czyli w czasie, dotąd przez nikogo nie osiąganym.

Słowem, utlenianie fosforu czerwonego wielojodkiem potasu przy $P_H \sim 5{,}7 - 4{,}6$ okazało się metodą otrzymywania $H_4P_2O_6$ prostą, dogodną i wcale dobrze wydajną.

*) Praca, przedstawiona na posiedzeniu III Wydziału Warszawskiego Towarzystwa Naukowego w dniu 11 maja 1937 r.

W produktach utlenienia obok kwasu podfosforowego znajdowaliśmy głównie kwas fosforowy i niewielkie ilości kwasu fosforawego. Posiadamy pewne dane, że może się tu również tworzyć troszkę kwasu podfosforawego.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.

Sproszkowany fosfór czerwony był utleniany porcjami po $\sim$ 1,5 g. Odważoną porcję zalewano albo od razu, albo częściowo, albo kroplami (zależnie od warunków i celu doświadczenia) roztworem $J_2 + KJ$, rozcieńczonym przez dolanie płynu buforowego do 500 cm^3.

Płyn buforowy octanowy był przyrządzany tak, jak to czynił Blaser[4]), a za nim Kolitowska, mianowicie przez rozpuszczanie 33,7 g $CH_3 \cdot COONa \cdot 3H_2O$ w 140 cm^3 wody, zmieszanej z 20 cm^3 1 n CH_3COOH. To dawało na początku doświadczenia $P_H \sim 5{,}7$. Ponieważ utleniające działanie wielojodku doprowadzało do tworzenia się kwasów: HJ, H_3PO_3, $H_4P_2O_6$ i fosforowego, a więc do zwiększenia się stężenia H^+, P_H ulegało w trakcie reakcji obniżeniu do $\sim$ 4,6 i było w jednym przypadku restytuowane do 5,7 przez dodanie $CH_3 \cdot COONa$. P_H było mierzone za pomocą wskaźników: błękitu bromotymolowego, indykującego $P_H = 6{,}0 - 7{,}6$, błękitu bromofenolowego ($P_H = 3{,}0 - 4{,}6$) i czerwieni metylowej ($P_H = 4{,}2 - 6{,}3$).

Fosfór, który się nie zdołał utlenić, odsączano przez sączek Schotta, a po przepłukaniu i osuszeniu ważono, aby z różnicy obliczyć, ile go się utleniło. Nieutleniony fosfór posiadał barwę ciemnofiołkową. Jod, stosowany do utleniania, był obliczony w takiej ilości, jaka jest potrzebna do utlenienia P^0 na P^V; w niektórych doświadczeniach stosowano około 84% tej ilości, w innych całe 100%, o czym ob. niżej. We wstępnej próbie został ustalony stosunek wolnego jodu do jodku potasu z taką przewagą tej soli, aby w aplikowanym podczas utleniania rozcieńczeniu jod wolny nie mógł się strącać: empirycznie ustalono na 1 cz. wag. jodu 1,3 do 1,5 części wagowych jodku.

Badanie produktów reakcji.

Przesącz po oddzieleniu nieutlenionego fosforu wraz z płynem od przepłukania (przepłuczem) był uzupełniany wodą w kolbie miarowej do 1000 cm^3 i w odmierzonej objętości był brany do badań. Nazwijmy go pierwotnym roztworem *A*.

A więc z roztworu *A*: 1) w dwu próbach po 200 cm^3 strącono sole barowe kwasów fosforu — produktów utleniania. Odczynnik: $Ba(NO_3)_2$ — 5 g w 60 cm^3 wody.

2) W dwu próbach po 25 cm^3 oznaczano jodometrycznie kw. fosforawy — H_3PO_3.

3) Również w dwu próbach po 25 cm^3 oznaczano (pośrednio) jodometrycznie kw. podfosforawy — H_3PO_2.

Przesącz po oddzieleniu soli barowych nazwijmy roztworem *B*.

Badanie roztworu A.

1. *Sole barowe.* Strącony osad soli barowych był wymywany przez dekantację w celu zupełnego usunięcia jodków: obecność jodków w toku analizy powodowałaby zanieczyszczanie podfosforanu srebra — $Ag_4P_2O_6$, w postaci bowiem tej właśnie soli identyfikowano potem kw. podfosforowy, o czym będzie niżej. Na zupełne wymycie osadu soli barowych zużywało się przeciętnie na każdą próbę aż trzy litry wody, co posiadało tę stronę ujemną, że część osadu soli barowych podczas tak obfitego przepłukiwania przechodziła do roztworu.

Przepłukane sole barowe, podsuszone w powietrzu, rozpuszczano w niewielkiej ilości 2n HNO_3; po czym bar strącano 2n H_2SO_4, stosując niewielki nadmiar tego odczynnika; $BaSO_4$ odsączano i przepłukiwano; w roztworze pozostawały kwasy: H_3PO_3, $H_4P_2O_6$ i fosforowy. Każda z dwu porcyj tej mieszaniny, uzupełniona wodą do 500 cm^3, służyła do oznaczenia całej ilości fosforu utlenionego i do oznaczenia kw. podfosforowego.

a) *Oznaczanie całej ilości fosforu utlenionego.* Po 100 cm^3 mieszaniny kwasów odparowywano ze stężonym HNO_3, potem trzykrotnie z wodą królewską dla utlenienia P^{III}, P^{IV} na P^V i oznaczano fosfór pod postacią $Mg_2P_2O_7$.

b) *Oznaczanie kwasu podfosforowego.* Po 400 cm^3 roztworu tej mieszaniny kwasów zobojętniano 2n NaOH wobec ftaleiny fenolowej; zakwaszano bez zagęszczania 25 cm^3 10% H_3PO_4 i dodawano do każdej porcji 4 g $AgNO_3$, rozpuszczone w niewielkiej ilości wody [5]). Strącał się podfosforan $Ag_4P_2O_6$, który analizowano, hydrolizowano poprzez $H_4P_2O_6$ na H_3PO_3 i H_3PO_4 i z którego ilości obliczano wydajność otrzymywanego $H_4P_2O_6$.

c) *Analiza podfosforanu srebra.* Surowy $Ag_4P_2O_6$, otrzymany w punkcie b) krystalizowano sposobem Philippa [6]): mianowicie, rozpuszczano go w możliwie niewielkiej ilości 2n HNO_3 na gorąco; część nie rozpuszczającą się odsączano; przesącz zadawano gorącym stężonym roztworem $AgNO_3$: strącał się biały osad $Ag_4P_2O_6$, który, gdy płyn ogrzano, całkowicie się rozpuszczał. Jeszcze raz odsączano część osadu nie rozpuszczającą się. Po ostygnięciu wydzielały się bardzo drobne białe kryształki $Ag_4P_2O_6$. Po przemyciu na sączku wodą były one suszone w powietrzu. Z 1,5 g surowego $Ag_4P_2O_6$ uzyskiwało się tą drogą około 1 g soli czystej.

Do analizy próbki (0,4 — 0,5 g) były rozpuszczane w 2n HNO_3 (15 cm^3) na gorąco i po rozcieńczeniu roztworu do około 250 cm^3 srebro było w nim oznaczane w postaci AgCl: strącony chlorek odsączano przez sączek Schotta, doskonale przepłukiwano i suszono sposobem, podanym przez Treadwella [7]), do stałej wagi.

d) *Hydroliza $H_4P_2O_6$, otrzymanego z $Ag_4P_2O_6$.* Odważano 0,5 — 0,6 g $Ag_4P_2O_6$. Próbkę tę rozpuszczano w 40 cm^3 2n H_2SO_4: roztwór ciemniał;

część nie rozpuszczającą się odsączano; przesącz z przepłuczem uzupełniano do 250 cm^3. Z tego odmierzano 200 cm^3 i zadawano 4—5 cm^3 2n HCl. Z ilości odsączonego i wysuszonego AgCl obliczano ilość znajdującego się w roztworze podfosforanu srebrowego, a więc potem — kwasu podfosforowego.

Przesącz z przepłuczem po AgCl odparowywano na łaźni wodnej do objętości około 25 cm^3 i jeszcze potem ogrzewano w ciągu 7 godzin. Wtedy dopiero uznawaliśmy tę tak trudno zachodzącą hydrolizę $H_4P_2O_6$ na H_3PO_3 i H_3PO_4 za ukończoną:

$$H_4P_2O_6 + H_2O = H_3PO_3 + H_3PO_4.$$

W produktach hydrolizy kw. fosforawy był oznaczany (jak niżej) jodometrycznie. Znaleziona ilość H_3PO_3 odpowiadała zadowalniająco ilości zhydrolizowanego $H_4P_2O_6$, obliczonej z $Ag_4P_2O_6$ poprzez AgCl.

Bezpośrednia analiza $Ag_4P_2O_6$ i pośrednia — przez hydrolizę — na drodze oznaczenia powstającego H_3PO_3 były bardzo ważnymi momentami naszych doświadczeń; dowodziły bowiem, że $H_4P_2O_6$ istotnie powstaje przez utlenienie w opisanych warunkach fosforu czerwonego.

2. *Oznaczanie H_3PO_3.* Dwie próbki pierwotnego roztworu *A* po 25 cm^3 w słoikach ze szlifowanymi korkami zobojętniano 2n NaOH wobec ftaleiny fenolowej; z kolei zakwaszano 10 cm^3 15,9% kw. siarkowego [8]) i pozostawiano w spokoju na 24 godziny, aby umożliwić przejście odmiany H_3PO_3, z trudem utleniającej się jodem, w odmianę tegoż kwasu, dającą się utleniać łatwo. Po czym zobojętniano te próbki papką $NaHCO_3$ (z zachowaniem wszelkich ostrożności!), dodawano w nadmiarze mianowanego roztworu $J_2 + KJ$:

$$H_3PO_3 + J_2 + 2NaHCO_3 = H_3PO_4 + 2NaJ + 2CO_2 + H_2O,$$

a po upływie godziny odmiareczkowywano jod mianowanym roztworem arseninu i dokonywano obliczenia analizy.

Kwasu fosforawego odnajdywano w produktach utlenienia tym więcej, im mniej w ogóle w danej próbie weszło fosforu w reakcję. Np. gdy weszło w reakcję w trakcie utleniania około 50 % fosforu, kw. fosforawego znaleziono około 4% w stosunku do całej ilości utlenionego fosforu; gdy ok. 89% P, kw. fosforawego wytworzyło się ok. 1%; w razie jeszcze pełniejszego utlenienia się fosforu — H_3PO_3 nie znajdowano prawie wcale.

3. *Oznaczanie H_3PO_2.* Dwie próbki po 25 cm^3 pierwotnego roztworu *A* w słoikach ze szlifowanymi korkami po zobojętnieniu 2n NaOH (ftaleina fenolowa) zakwaszano 10 cm^3 15,9% H_2SO_4; dodawano od razu 25 cm^3 mianowanego roztworu $J_2 + KJ$ i pozostawiano na 24 godziny. W tych warunkach, tj. w odczynie kwaśnym, kwas podfosforawy utlenia się na kwas fosforawy, lecz nie dalej:

$$H_3PO_2 + J_2 + H_2O = H_3PO_3 + 2HJ.$$

Gdy z kolei było dodać $NaHCO_3$, jak pod punktem 2), utlenienie posuwało się dalej (do H_3PO_4) i można było potem sumarycznie oznaczyć zawartość i tego H_3PO_3, który został otrzymany z H_3PO_2 i tego, który powstał przedtem wprost z fosforu czerwonego. Z różnicy wyników analizy, otrzymanych tym razem i poprzednio (punkt 2), obliczano zawartość H_3PO_2 jako produktu działania $J_2 + KJ$ na fosfór czerwony.

Tą metodą pośrednią był odnaleziony i oznaczony H_3PO_2 raz tylko jeden w ilości dziesiątych części procentu. Dlatego sprawę obecności kw. podfosforawego w produktach utleniania fosforu czerwonego wielojodkiem przy $P_H \sim 5{,}7 - 4{,}6$ należy uważać na razie za nierozstrzygniętą.

Badania roztworu B.

W przesączu po fosforynie, podfosforanie i fosforanie baru znajdowały się sole barowe te, które bądź nie całkowicie się w podanych warunkach strąciły, bądź przeszły do roztworu wskutek obfitego przepłukiwania (ob. wyżej: około 3 litrów przepłuczu); poza tym znajdowały się tutaj jeszcze jodki.

Najpierw ten przesącz — roztwór *B* — odparowywano do suchości na misce; suchą masę z kolei przenoszono ostrożnie i o ile można dokładnie do retorty z nasadzoną doszlifowaną kolbą, posiadającą z boku rurkę do odprowadzenia gazów. Potem stopniowo dodawano stężonego (żółtego) HNO_3. Po zupełnym wydzieleniu się z płynu jodu (co można było poznać po tym, że ciecz od dodania HNO_3 już się nie burzyła), zawartość kolby ogrzewano na wolnym płomieniu i sublimujący się jod zbierano w tej nasadzonej na retortę, a chłodzonej kolbie.

Pozostałość w retorcie utleniano wodą królewską; bar strącano i usuwano w postaci $BaSO_4$; w przesączu oznaczano fosfór jako H_3PO_4 ($Mg_2P_2O_7$).

Z dokonanych tą drogą analiz przekonaliśmy się, że zawsze kilkanaście procentów fosforu (w stosunku do całej ilości utlenionego fosforu) przedostawało się w postaci soli barowych do przesączu *B*. Ilość ta dobrze się bilansowała na zgodną całość z tą ilością fosforu, która się strącała w postaci soli barowych i była badana tak, jak to jest podane pod punktem *A, a*.

Przerobiliśmy kilka doświadczeń, które miały na celu określenie wpływu na przebieg utleniania czerwonego fosforu wielojodkiem przy $P_H = 5{,}7 - 4{,}6$ ilości stosowanego jodu i sposobu dodawania roztworu $J_2 + KJ$: od razu, całą obliczoną ilością płynu, czy porcjami większymi, czy kroplami; również które miały na celu zbadanie szybkości reakcji tego utleniania i zbadanie zmiany w biegu reakcji P_H.

Doświadczenie 1. Było wykonane dla sprawdzenia, ile można uzyskać $H_4P_2O_6$, gdy utlenianie czerwonego fosforu przeprowadzać tą ilością jodu ($+KJ$), jaką stosowała J. H. Kolitowska[9]) do utleniania produktów

hydrolizy haloidków fosforu; mianowicie całą ilością jodu, niezbędnego do utleniania P^0 na P^{III} z dodaniem około 60% ilości jodu, która dalej potrzebna do utlenienia P^{III} na P^V, co w sumie wyniesie około 84% tej ilości, która by była niezbędna do utlenienia P^0 na P^V.

Roztworu $J_2 + KJ$ w płynie buforowym dodano najpierw 60%; po 2,5 godzinach, gdy jod wszedł całkowicie w reakcję, dodano resztę. Płyn był wciąż mechanicznie mieszany. Reakcja przebiegała coraz wolniej i ukończyła się po 24 godzinach. Przekonaliśmy się, że 34,06% fosforu utlenionego znalazło się w produktach utlenienia w postaci P^{IV} ($H_4P_2O_6$), co się równa 30,28% w stosunku do wprowadzonego fosforu; zaś 1,17% w postaci P^{III} (H_3PO_3).

Wzięto do utleniania 1,55 g fosforu. Utleniło się go 1,378 g = 88,9%. Zużyto do utlenienia 26,7 g jodu, tj. 84,9% tej ilości, która by 1,55 g fosforu utleniła od P^0 do P^V.

Otrzymano z 1,378 g fosforu 4,4644 g $Ag_4P_2O_6$, co właśnie odpowiada owym 34,06% w postaci P^{IV}, czyli $H_4P_2O_6$.

Analiza otrzymanego przekrystalizowanego $Ag_4P_2O_6$. Wzięto I 0,4926 II 0,4461. Otrzymano AgCl I 0,4778 II 0,4307. Obliczono w $Ag_4P_2O_6$ 73,19% Ag. Znaleziono I 72,97% II 72,40%.

Hydroliza $H_4P_2O_6$ z $Ag_4P_2O_6$. Użyto do hydrolizy $Ag_4P_2O_6$ ilości, odpowiadające I 0,3707 AgCl, II 0,4333 AgCl. Obliczono dla I 12,91 cm^3, dla II 15,15 cm^3 0,0997 n J. Zużyto I 11,95 cm^3 II 14,00 cm^3.

Uzupełniliśmy to doświadczenie zbadaniem, jak się zmienia w trakcie utleniania stosunek wydajności kwasu podfosforowego do kwasu fosforawego. W tym celu przerwaliśmy utlenianie, gdy zostało dodane tylko 41,75% jodu, obliczonego w ten sam sposób, jak poprzednio. Mianowicie tym razem na 1,58 g czerwonego fosforu użyto tylko 13,58 g jodu. W reakcję weszło 0,786 g jodu. Na podstawie takich samych prób, jak poprzednio, znaleźliśmy w produktach utlenienia 31,29% całego utlenionego fosforu w postaci P^{IV}, czyli kwasu podfosforowego, i 4,2% — w postaci P^{III}, czyli kwasu fosforawego. Roztwór po odsączeniu fosforu, mimo że zawierał śród innych produktów ten H_3PO_3, nie chciał się dalej utleniać roztworem wielojodku.

Doświadczenie 2. W odróżnieniu od doświadczenia 1 zastosowano tym razem 100% tej ilości jodu (+KJ), która jest potrzebna na całkowite utlenienie P^0 na P^V. Całą ilość buforowego roztworu z wielojodkiem dodano od razu. Cały fosfór wszedł w reakcję; jodu przereagowało tylko 92,3% i dlatego pozostał on w roztworze *A*. W odmierzonej porcji roztworu *A* ten nadmiar jodu usuwano kłóceniem z rtęcią metaliczną i oznaczano kwasowość 2n-ym NaOH wobec fenoloftaleiny. Po czym do reszty roztworu *A* dodawano 2n NaOH tyle, ile właśnie wypadało z owej wstępnej próby, i dopiero wtedy strącano sole barowe, a w nich oznaczano podfosforan. W produktach utlenienia znaleziono 29,57% utlenionego fosforu w postaci P^{IV}, czyli kwasu podfosforowego.

Na 1,55 g fosforu użyto 31,73 g jodu. Utleniło się 1,544 g fosforu. Otrzymano 1,732 g $Ag_4P_2O_6$, co właśnie odpowiada owym 29,57% fosforu utlenionego w postaci P^{IV}.

Z tych liczb wynika, że w tym doświadczeniu wydajność w stosunku do ilości utlenionego fosforu była mniejsza, niż w doświadczeniu pierwszym, ale w stosunku do ilości zastosowanego do reakcji fosforu prawie ta sama. Przerabianie jednak w tym doświadczeniu fosforu na kwas podfosforowy było trudniejsze, niż w doświadczeniu pierwszym, z powodu pozostawania w roztworze *A* w nadmiarze jodu.

Doświadczenie 3. Było przerobione dla zorientowania się w szybkości reakcji — z zastosowaniem takich samych stosunków substancyj reagujących, jak w doświadczeniu drugim. Cała ilość J_2 (32,34 g) + KJ w płynie buforowym była dolana od razu i zaraz mieszadło zostało puszczone w ruch. Fosforu użyto 1,58 g. Próbki (5 cm^3 = 0,01 całej ilości) były brane w 3, 6, 9 i 24 godz. od chwili rozpoczęcia mieszania, a jod oznaczano mianowanym roztworem tiosiarczanu.

Miano $Na_2S_2O_3$ = 0,012397 g jodu. Zużyto na zmiareczkowanie: po 3 godz. 4,15 cm^3 $Na_2S_2O_3$ = = 0,0514 g jodu; po 6 godz. 3,15 cm^3 = 0,0390 g jodu; po 9 godz. 2,80 cm^3 = 0,0347 g jodu i po 24 godz. 2,35 cm^3 = 0,0291 g jodu.

Z tych liczb wynika, że szybkość początkowa utleniania jest bardzo wielka i w pierwsze trzy godziny reaguje 84,1% jodu; potem znacznie zmniejsza się. W 6 godz. weszło w reakcję 88% J, po 9 godz. 89%, aby po 24 godz. zakończyć się zużyciem 91% jodu; czyli, praktycznie biorąc, utlenienie wtedy się kończy.

Dodatkowo zostało stwierdzone, że w ciągu pierwszych 45 min. wchodzi w reakcję 42% jodu.

Z tego wynika, że obniżenie się P_H zachodzi głównie w ciągu pierwszych 3 godzin, kiedy zużywa się 84% zastosowanego jodu, albo, co na jedno wychodzi, 93% w stosunku do tej ilości jodu (91%), która w tych warunkach w ogóle wchodzi w reakcję.

Doświadczenie 4. Doświadczenie drugie wykazało, że stosowanie 100% tej ilości jodu, jaka jest potrzebna do utlenienia P^0 na P^V nie poprawia wydajności $H_4P_2O_6$ i czyni przerabianie fosforu na ten kwas dość trudnym z powodu pozostawania w produktach jodu, który wszak nie wchodzi wtedy całkowicie w reakcję. Dlatego w tym doświadczeniu zastosowano wkraplanie roztworu J_2 + KJ, aby uchwycić moment, kiedy dalsze utlenienie już nie zachodzi i dodawanie jodu jest bezcelowe. Warunki doświadczenia były tym razem zmienione o tyle, że w korek naczynia, w którym odbywało się utlenienie, był włożony wkraplacz z roztworem J_2 + KJ, zaś fosfór czerwony był zawieszony w płynie buforowym. Użyto 1,57 g fosforu. Przygotowano we wkraplaczu 32,14 g J, tj. ilość potrzebną do utlenienia 1,57 g P^0 na P^V; KJ dodano 42,85 g. Roztwór J_2 + KJ początkowo dolewano szybko, gdyż jod redukował się od razu; potem na odbarwienie trzeba było czekać coraz dłużej. Wkraplanie rozpoczęto rano. W 24 godziny potem doświadczenie ukończono, gdy ostatnia kropla roztworu J_2 + KJ, dodana wieczorem, przez noc nie przereagowała.

Ilość utlenionego fosforu i pozostałego jodu oznaczono jak poprzednio: utleniło się 93,77% fosforu; jodu zużyło się 83,45% przygotowanej ilości. W produktach utlenienia znaleziono 33,68% fosforu w postaci P^{IV} ($H_4P_2O_6$), co stanowi w stosunku do całej ilości wprowadzonego do utlenienia fosforu 31,59%.

Z 1,473 g utlenionego fosforu otrzymano 4,7168 g $Ag_4P_2O_6$, co odpowiada właśnie 33,68% P^{IV} ($H_4P_2O_6$).

Dla porównania dodatkowo podziałano na fosfór 83,5% tej ilości jodu, jaka by była potrzebna na utlenienie P^0 na P^V, czyli ilością podyktowaną przez doświadczenie z wkraplaniem; ale roztworu J_2 + KJ nie wkraplano, tylko od razu tę ilość wlano. Użyto 1,55 g fosforu i 26,7 g jodu. Utleniło się 92,97% fosforu, zaś jod wszedł w reakcję całkowicie. W produktach utlenienia znaleziono 32,98% fosforu w postaci P^{IV} ($H_4P_2O_6$), co w stosunku do ilości wprowadzonego do reakcji fosforu stanowi 30,62% wydajności.

Z 1,441 g utlenionego fosforu otrzymano 4,520 g $Ag_4P_2O_6$, co odpowiada właśnie 32,98% P^{IV} ($H_4P_2O_6$).

ZESTAWIENIE WYNIKÓW DOŚWIADCZEŃ.

Utleniając czerwony fosfór roztworem J_2 + KJ przy $P_H = 5,7 - 4,6$ otrzymano fosforu w postaci P^{IV}, więc kwasu podfosforowego — $H_4P_2O_6$, w doświadczeniach:

1.	w stosunku do utlenionego P	34,06%,	do wprowadzonego P	30,28%
2.	,, ,, ,,	29,57%	,, ,,	29,57%
3.	,, ,, ,,	33,68%	,, ,,	31,59%
4.	,, ,, ,,	32,98%	,, ,,	30,62%

A więc zgodne wyniki otrzymano w doświadczeniach 1 i 4, gdy niezależnie od sposobu dodawania roztworu J_2 + KJ, utleniano fosfor 84% tej ilości jodu, jaka jest potrzebna do utlenienia P^0 na P^V, a więc 105% ilości jodu, potrzebnej do utlenienia P^0 na P^{IV}. Gorszy wynik otrzymano w doświadczeniu 2, i było uciążliwiej przerabiać P^0 na P^{IV}, gdy utleniano fosfór 100% jodu, obliczonego dla reakcji $P^0 \rightarrow P^V$, czyli 125% J dla reakcji $P^0 \rightarrow P^{IV}$.

Résumé.

La préparation de l'acide hypophosphorique $H_4P_2O_6$ par oxydation du phosphore par différentes méthodes n'est pas facile — elle prend beaucoup de temps et donne des rendements très faibles.

C'est Mme J. H. Kolitowska qui, en oxydant les produits de l'hydrolyse de certains composés du phosphore, a obtenu pour la première

fois des rendements en $H_4P_2O_6$ plus satisfaisants. Ainsi, l'oxydation avec le H_2O_2 en solution alcaline des produits de l'hydrolyse de P_2J_4 a donné env. 24 pc. de $H_4P_2O_6$[1]). Environ 10 pc. de rendement ont été atteints en oxydant les produits de l'hydrolyse de PCl_3[2]) avec $J_2 + KJ$; P_H = env. 5,7; env. 50 pc. dans des conditions analogues avec ceux de l'hydrolyse de PBr_3[3]); env. 45 pc. — de P_2J_4 et env. 37,3 pc. — de PJ_3. (v. v. la publication page 616).

Nous avons appliqué la même méthode d'oxydation ($J_2 + KJ$; P_H = env. 5,7) au phosphore blanc émietté, mais sans réussir: les fragments de P s'agglomeraient, leur couleur changeait au rouge, l'action de l'iode n'allait que très lentement.

Avec le phosphore rouge finement dispersé les résultats ont été beaucoup meilleurs. Nous avons exécuté quatre essais, que nous résumons brièvement:

1. En prenant comme oxydant une solution de $J_2 + KJ$ à P_H = env. 5,7 (modérateur: $CH_3COO + CH_3COONa$) en quantité correspondant à 85 pc. d'iode nécessaire à l'oxydation du total de P^0 en P^V, après 24 heures de réaction, 11 pc. de P restèrent inaltérés et 34 pc. de P oxydé passèrent en $H_4P_2O_6$.

2. Le même oxydant en quantité suffisant à l'oxydation complète du total de phosphore donne sous forme de $H_4P_2O_6$, après 24 heures de réaction, 29,6 pc. de phosphore oxydé. 7,5 pc. d'iode n'entrèrent pas en réaction.

3. L'essai fut exécuté de la même manière que le précédent, mais en tenant compte de la vitesse d'oxydation et des changements de concentration des ions H^+, qui résulte de la réaction:

$3P^0 + 13J^0 + 10H_2O = H_4P_2{}^{IV}O_6 + H_3P^VO_4 + 13HJ$. On a trouvé qu'après 3 heures 84 pc. d'iode entrent en réaction, après 6 heures — 88 pc.; après 9 heures de réaction ce pourcent monte à env. 89 et il atteint après 24 heures — 91 pc. Le phosphore s'oxyde entièrement.

La concentration des ions H^+ augmenta après les premières 3 heures jusqu'à P_H = env. 4,6; alors, pour restituer la concentration P_H = env. 5,7, on ajouta du CH_3COONa (indicateurs: bleu bromophénolique et bleu bromothymolique).

4. L'addition de l'oxydant fut faite goutte à goutte jusqu'au moment où le phosphore cessa de réagir avec l'iode, ce qui eut lieu après 24 heures d'oxydation. 94 pc. de P et env. 83,5 pc. de la quantité d'iode requise pour oxyder le total de P^0 en P^V entrèrent en réaction. On obtint sous forme de $H_4P_2O_6$ env. 33 pc. de P oxydé.

Dans tous les quatres essais la solution contenant le phosphore était mélangé mécaniquement. Pour doser le $H_4P_2O_6$ nous nous servions de la méthode de Z. Wolf et W. Jung[5]).

La préparation de $H_4P_2O_6$ en oxydant avec de l'iode à P_H = env. 5,7—4,6 le phosphore rouge est donc facile. Cette méthode donne de

meilleurs rendements que toutes celles d'obtenir cet acide, en partant du phosphore libre, connues jusqu'à présent.

Warszawa. Politechnika
Zakład Chemii Nieorganicznej.

Warszawa. École polytechnique
Institut de Chimie Minérale.

PRZYPISY.

1) J. H. Kolitowska, Roczniki Chem. **15**, 29 (1935); 2) ibidem **16**, 313 (1936); 3) Z. anorg. allgem. Chem. **230**, 310 (1937); 4) B. Blaser, Ber. **68**, 1670 (1935); 5) Z. Wolf i W. Jung, Z. anorg. allgem. Chem. **201**, 347 (1931); 6) J. Philipp, Ber. **16**, 749 (1883); 7) F. P. Treadwell, Analiza ilościowa — wydanie polskie 259, 513; 8) Z. Wolf i W. Jung, l. c.; 9) J. H. Kolitowska, l. c.

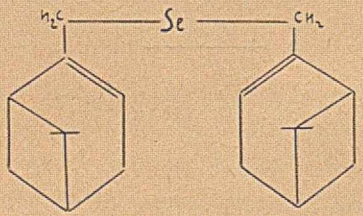
WITOLD ZACHAREWICZ

O działaniu dwutlenku selenu na nopinen.

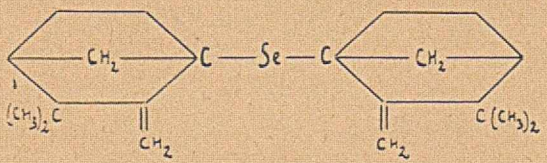
Sur l'action de l'oxyde de sélénium sur le nopinène.

(Otrzymano 5. XI. 1937 r.).

Początkowe badania nad działaniem dwutlenku selenu na nienasycone związki organiczne doprowadziły do wniosku, że dwutlenek selenu utlenia węgiel w α-położeniu do wiązania podwójnego[1]). Dopiero następne prace[2]) wykazały, że utlenianie nie jest ani jedyną reakcją, która tu zachodzi, ani nawet tak ogólną, jak początkowo przypuszczano. Okazało się bowiem, że dwutlenek selenu kamfenu nie utlenia, natomiast zarówno z pinenem, jak też z kamfenem daje selenki o następującej budowie:



Selenek myrtenylu



Selenek z kamfenu

Różnica w zachowaniu się dwutlenku selenu w stosunku do kamfenu i pinenu jest oczywiście skutkiem odmiennej budowy tych związków. W pinenie w α-położeniu do wiązania podwójnego mamy grupy CH_3 i CH_2, w kamfenie CH i C. Ponieważ w pinenie utlenia się grupa CH_3, a nie CH_2, w kamfenie zaś grupa CH się nie utlenia, przeto z tego wynika, że im bardziej węgiel jest uwodorodniony, tym łatwiej go utlenia dwutlenek selenu, grupy zaś CH, praktycznie biorąc, nie utlenia. Ale wobec tego, że selenki otrzymałem zarówno z pinenu, jak też z kamfenu, należy przyjść do wniosku, że powstawanie selenków jest reakcją ogólną bez względu na stopień uwodorodnienia węgli w α-położeniu. Po ustaleniu takiego pojęcia o przebiegu działania dwutlenku selenu na nienasycone związki organiczne, przystąpiłem do otrzymania selenku z nopinenu, tj. takiego związku,

w powstawaniu którego brałaby udział grupa CH_2 (w pinenie reagowała grupa CH_3, w kamfenie grupa CH). Nopinen wybrałem jeszcze i dlatego, że jest on bardzo zbliżony do zbadanego przez nas pinenu i związany z nim licznymi przejściami. Wprawdzie Dupont[3]) utleniał już nopinen dwutlenkiem selenu, zbadał on jednak tylko lotne produkty, w których stwierdził jedynie obecność pinokarwonu, produktów zaś nielotnych, w których występują selenki, zupełnie nie badał.

Nopinen wyosobniłem z francuskiego olejku terpentynowego *(essence de Bordeaux)* drogą wielokrotnego frakcjonowania pod zmniejszonym ciśnieniem, posiłkując się przy tym metrową kolumną Duponta. Za dostatecznie czysty uważałem produkt o skręcalności $[\alpha]_D = -22{,}1^0$, ponieważ Dupont[4]) ustalił, jako wskaźnik na czystość nopinenu, skręcalność $[\alpha]_D = -22{,}4^0$. W doświadczeniach moich brałem o połowę mniej dwutlenku selenu, niż brał Dupont, tj. brałem, jak w poprzednich naszych doświadczeniach ok. 0,5 mola dwutlenku na 1 mol nopinenu, chciałem bowiem, oprócz selenku, otrzymać pierwszy produkt utlenienia — pinokarweol, którego Dupont nie otrzymał. Produkty reakcji, jak i w poprzednich doświadczeniach, rozdzieliłem na lotne i nielotne z parą wodną. Nielotne produkty, występujące pod postacią ciemnej, żywicowatej masy, pozostawione w 0^0, stopniowo wydzielały kryształy. Kryształy te, po przekrystalizowaniu z mieszaniny alkoholu i eteru, topniały w $64—65^0$, tj. tak samo, jak selenek z *d*-pinenu. Wyniki analizy i oznaczenie wielkości cząsteczki dały wzór $C_{20}H_{30}Se$.

Wobec tego, że własności selenku powstającego z *l*-nopinenu całkowicie odpowiadały własnościom *d*-selenku myrtenylu, powstającego z *d*-pinenu, samo przez się narzucało się przypuszczenie, że selenek ten jest antypodem *d*-selenku myrtenylu. Aby się o tym przekonać, należało przede wszystkim przygotować selenek z *l*-pinenu i porównać go z selenkiem z *l*-nopinenu. Doświadczenia przeprowadzone w tym kierunku dały wyniki nie dopuszczające żadnych wątpliwości co do tego, że selenki te są jednakowe. Wszystkie ich własności były identyczne. Skręcalność *l*-selenku całkowicie odpowiadała skręcalności *d*-selenku. Z mieszaniny selenków otrzymałem racemat.

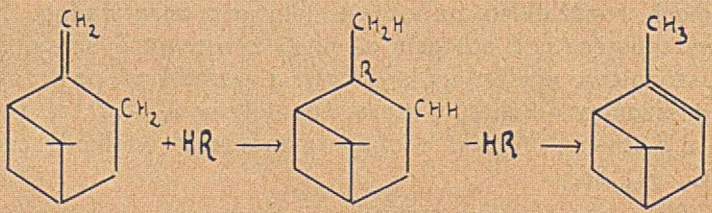
Zestawienie własności fizycznych selenków.

Nazwa i pochodzenie selenku	$[\alpha]_D$ (rozpuszczalnik aceton)	Temp. topnienia
l-selenek myrtenylu z *l*-nopinenu . . .	$-18{,}26^0$	$64—65^0$
l-selenek myrtenylu z *l*-pinenu	$-18{,}42^0$	$64—65^0$
d-selenek myrtenylu z *d*-pinenu	$18{,}26^0$	$64—65^0$
i-selenek myrtenylu	0^0	$76—77^0$

Powstawanie *l*-selenku myrtenylu z *l*-nopinenu świadczy o tym, że w warunkach naszego doświadczenia, *l*-nopinen uległ izomeryzacji. Zjawisko izomeryzacji nopinenu w odpowiedni pinen było już wielokrotnie obserwowane. Zachodzi ono pod wpływem różnych czynników.

Delepine[5]) stwierdził powstawanie pinenu pod wpływem działania na nopinen bądź kwasu benzoesowego w 160°, bądź kwasu trójchlorooctowego w 60°. Austerweil[6]) przeprowadził izomeryzację za pomocą kwasów: salicylowego, abietynowego i trójchlorofenolu. Schering-Kahlbaum[7]) prowadzi izomeryzację albo słabymi kwasami nieorganicznymi (molibdenowym, *meta*-wanadowym, fosforowym), albo wodnymi siarczanami ($NiSO_4 . H_2O$; $MgSO_4 . H_2O$). Wreszcie Richter i Wolff[8]) zastosowali w tym celu, jako katalizatory, metale szlachetne.

W naszym przypadku czynnikiem izomeryzującym jest kwas selenawy, który więc uzupełnia kwasy izomeryzujące nopinen. Austerweil[6]) tłumaczy łatwość przekształcania się nopinenu w pinen większą aktywnością wiązania podwójnego w nopinenie, niż w pinenie. Natomiast w pinenie spotykamy przeważnie zjawiska, uwarunkowane układem sprzężonym, układ zaś sprzężony nopinenu jest mniej czynny. Według Austerweila izomeryzacja nopinenu w pinen przebiega w sposób następujący:



Nopinen Pinen

Aby skończyć z izomeryzacją nopinenu, muszę dodać, że na podstawie przybliżonego obliczenia w naszym doświadczeniu uległo izomeryzacji około 55% nopinenu.

Po ustaleniu budowy krystalicznego selenku, wyosobnionego z nielotnych produktów reakcji, zająłem się zbadaniem pozostałego po nim ługu pokrystalicznego, z którego już kryształy nie wypadały. Chodziło mi o to, żeby sprawdzić, czy ług zawiera tylko selenek *l*-myrtenylu, czy też i inne produkty, ew. selenek pinokarwylu. W tym celu zastosowałem metodę, za pomocą której w poprzedniej pracy[2]) ustaliłem budowę *d*-selenku myrtenylu. Całą ilość ługu pokrystalicznego zadałem odpowiednią ilością bromu, otrzymany bromek zacetylowałem octanem srebra, octan zmydliłem. W tych warunkach z selenku myrtenylu powinienem był otrzymać myrtenol, z selenku pinokarwylu — pinokarweol. Ta metoda szczególnie tutaj nadaje się. Aczkolwiek bowiem oba te alkohole wrą w granicach kilku stopni, posiadają jednak bardzo różną skręcalność, na zasadzie której można je charakteryzować. W moim doświadczeniu powinien powstać myrtenol o skręcalności —40,34°[2]), skręcalność zaś pinokarweolu powinna być prawa i wynosić ok. 59°[9]). Po kilkakrotnym przefrakcjonowaniu produktu reakcji

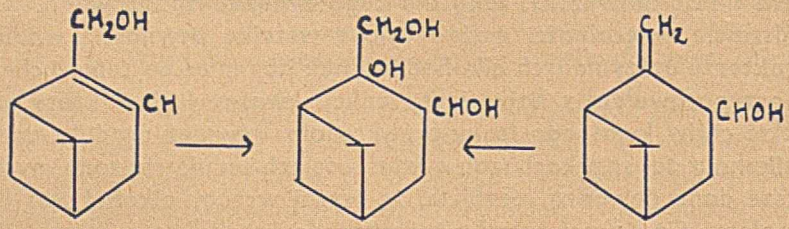
ostatecznie otrzymałem: ciśn.: 9 mm do 90° kilka kropli, *a)* 90—95° (2 g) $\alpha_D = 1{,}4°$; *b)* 95—100° (3,5 g) $\alpha_D = -10{,}6°$; *c)* 100—101°, (6 g), $\alpha_D = -28{,}0°$; *d)* 101—102°, (6,3 g), $\alpha_D = -40{,}3°$; *e)* 102—103°, (5 g), $\alpha_D = -42{,}8°$; *f)* 103—104°, (11,5 g), $\alpha_D = -43{,}1°$.

Jak widzimy, tylko niższa najmniejsza frakcja posiada słabą prawą skręcalność, pozostałe, w miarę wzrostu temperatury wrzenia skręcają coraz bardziej na lewo, skręcalność zaś najwyższej frakcji odpowiada myrtenolowi i jest najwyższą, jaką dla tego związku zanotowano. Chociaż na podstawie skręcalności można było z wszelką pewnością wnioskować o charakterze otrzymanych alkoholi, jednak aby mieć po temu i chemiczne dane, przygotowałem z najwyższej frakcji kwaśny ftalan, który posiadał wszystkie cechy kwaśnego ftalanu myrtenolu; również produkt utlenienia tego alkoholu dał semikarbazon o własnościach semikarbazonu myrtenalu. Powyższe dane dowodzą niezbicie, że wyżej wrzący alkohol jest istotnie myrtenolem. Co się zaś tyczy niżej wrzącego produktu o prawej skręcalności, to aczkolwiek dla braku materiału nie mogłem go zbadać, z wszelką pewnością można zaryzykować twierdzenie, że jest on pinokarweolem, a więc pochodną nopinenu, ew. *d*-selenku pinokarwylu, ponieważ obecność pinokarweolu nie może być usprawiedliwiona niedostatecznym jego odpędzeniem z parą wodną. Jeżeli na podstawie skręcalności otrzymanych alkoholi obliczyć przypuszczalny stosunek selenków, to się okaże, że selenek myrtenylu stanowi około 98%, selenek zaś pinokarwylu około 2%.

Badania produktów lotnych z parą wodną. Aczkolwiek głównym moim zadaniem było zbadanie produktów nielotnych, to jednak wobec nieoczekiwanej izomeryzacji nopinenu w pinen, uważałem za konieczne zbadanie również produktów lotnych, chciałem się bowiem przekonać, czy powstał pinokarweol oraz czy nie znajdę w nich myrtenolu, bądź myrtenalu tj. produktów utlenienia pinenu. Z produktów lotnych utlenienia nopinenu wyosobniłem: frakcję niższą, zawierającą węglowodory, i frakcję wyższą, zawierającą produkty utlenienia. We frakcji węglowodorowej zdołałem stwierdzić małą ilość nopinenu (około 0,5%) i około 5% pinenu w stosunku do wyjściowego nopinenu. Z frakcji wyższej, tak samo, jak przy pinenie, otrzymałem dwa produkty utlenienia: alkohol i keton (Dupont [3]) otrzymał tylko keton). Z ketonu przygotowałem semikarbazon o t. top. 204—205°, z alkoholu — fenylouretan o t. top. 82—84°. Prócz tego alkohol utleniłem kwasem chromowym i otrzymany keton dał semikarbazon również o t. top. 204—205°. Zarówno stałe fizyczne otrzymanego alkoholu i ketonu, jak też ich pochodne świadczą dobitnie, że produktami utlenienia nopinenu są: pinokarweol i pinokarwon. Na zakończenie należy podkreślić, że chociaż w podanych warunkach nopinen uległ w tak znacznym stopniu izomeryzacji, w lotnych produktach utlenienia nie udało się stwierdzić ani obecności myrtenolu, ani myrtenalu. Sądząc z tego należy przyjść do wniosku, że albo produkty te istotnie nie powstają, albo co jest prawdopodobniejsze, powstają w tak znikomo małych ilościach, że obecności ich stwierdzić nie

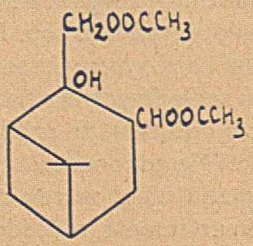
można. Mamy tu więc zjawisko wręcz przeciwne, niż w selenkach, gdzie głównym produktem jest *l*-selenek myrtenylu, a więc pochodna *l*-pinenu, pochodna zaś nopinenu wprawdzie występuje, ale w minimalnych ilościach.

Jak widzieliśmy, przez utlenienie terpenów dwupierścieniowych dwutlenkiem selenu powstają bardzo ciekawe alkohole nienasycone, posiadające grupę wodorotlenową w α-położeniu do wiązania podwójnego. Z pinenu powstaje myrtenol, z nopinenu pinokarweol:



Myrtenol α-Gliceryna Pinokarweol

Z załączonych wzorów widzimy, że oba te alkohole posiadają pinenowy układ pierścieni, a różnią się położeniem wodorotlenowych grup i wiązań podwójnych, które zresztą leżą w granicach tych samych trzech atomów węgla. Zarówno pinokarweol, jak i myrtenol są jeszcze dziś mało dostępne i przeto niedostatecznie zbadane. Rozporządzając dostateczną ilością wyjściowego materiału, postanowiłem utlenić nadmanganianem: *l*-myrtenol, *d*-myrtenol i *d*-pinokarweol, dążąc do otrzymania α-gliceryn mało w ogóle znanych w grupie terpenów. Gliceryny te winne być jednakowe pod względem budowy i różnić się tylko skręcalnością. Utlenienie przeprowadziłem metodą prof. K. Sławińskiego[10]) i w wyniku otrzymałem oczekiwane gliceryny. *l*-gliceryna krystalizowała się trudno i w stanie krystalicznym otrzymałem ją dopiero przez zmydlenie jej krystalicznego estru; *d*-gliceryna krystalizowała się łatwo. Z optycznie czynnych gliceryn przygotowałem racemat. Aby uzupełnić dane co do naszych gliceryn, przygotowałem ich ester, działając na gliceryny bezwodnikiem kwasu octowego w obecności bezwodnego octanu sodu. Otrzymane estry okazały się dwuoctanami o przypuszczalnej budowie:



Dwuoctan gliceryny

Z optycznie czynnych dwuoctanów przygotowałem racemat.

Zestawienie własności gliceryn i ich octanów.

Nazwa i pochodzenie	$[\alpha]_D$ (rozpuszczalnik aceton)	Temp. topnienia
d-gliceryna z *d*-myrtenolu	10,60°	67—68°
l-gliceryna z *d*-pinokarweolu	—10,55°	67—68°
l-gliceryna z *l*-myrtenolu	—10,55°	67—68°
i-gliceryna	0°	71—71,5°
d-dwuoctan gliceryny z *d*-myrtenolu	11,24°	114—115°
l-dwuoctan gliceryny z *d*-pinokarweolu	—11,07°	114—115°
l-dwuoctan gliceryny z *l*-myrtenolu	—11,27°	114—115°
i-dwuoctan gliceryny	0°	91,5—92,5°

Jak widzimy, gliceryny i ich octany stanowią taką samą całość jak i selenki, tj. mamy tu po dwa antypody i racemat.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.

Wyosobnienie nopinenu. Nopinen wyosobniłem z francuskiego olejku terpentynowego *(essence de Bordeaux)* drogą wielokrotnego frakcjonowania z metrową kolumną Duponta pod ciśnieniem zmniejszonym. Za czysty nopinen uważałem produkt o następujących stałych fizycznych: t. wrz. 163—164°, $[\alpha]_D = -22{,}1^0$ $n_D^{21} = 1{,}48644$, $D_{22}^{22} = 0{,}8676$.

Utlenianie nopinenu. Do 408 g nopinenu, umieszczonego w kolbie, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, i ogrzanego na wodnej kąpieli (60°), wkraplałem alkoholowy roztwór dwutlenku selenu (135 g SeO_2 w 225 g etanolu) tak regulując szybkość wkraplania, aby reagująca mieszanina stale wrzała (ok. 85°). Po wkropleniu całej ilości roztworu dwutlenku selenu, wrzenie mieszaniny utrzymywałem jeszcze w ciągu 4 godzin. Przebieg reakcji był spokojny i zaznaczał się wydzielaniem selenu. Po ostudzeniu mieszaniny reagującej selen odsączyłem (4,5 g) i zawarte w przesączu produkty reakcji rozdzieliłem za pomocą pary wodnej na lotne i nielotne.

Badanie produktów nielotnych. Nielotne produkty stanowiły ciemną, gęstą masę, z której po osuszeniu w eksykatorze i pozostawieniu na kilka dni w 0°, wypadły drobne kryształy. Krystaliczny ten produkt odsączyłem na pompie próżniowej, oczyściłem na płytce kaolinowej i przekrystalizowałem z mieszaniny eteru i metanolu. Otrzymane w ten sposób lśniące kryształy topiły się w 64—65°, $[\alpha]_D = -18{,}26^0$.

Analiza: 0,2609 g subst. 0,6580 g CO_2 i 0,1984 g H_2O.
$C_{20}H_{30}Se$ obl.: 68,73% C, 8,6% H, otrzym.: 68,78% C i 8,45% H.
Oznaczenie wielkości cząsteczki: $C_{20}H_{30}Se$ obl.: $M = 349$, otrzym: $M = 320$ (Beckmann).

Działanie bromu na nielotne surowe produkty. Do 80 g surowego produktu, rozpuszczonego w 80 g chloroformu, w 0° wkropliłem roztwór 36,6 g bromu

w 36,6 g chloroformu. Podczas wkraplania bromu wydzielał się od pierwszej chwili selen; selen ten po ukończeniu reakcji odsączyłem. Z przesączu odparowałem chloroform pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze zwykłej; pozostałość zadałem 240 g kwasu octowego i 120 g octanu srebra, przy tym strącał się bromek srebra i wydzielało się ciepło. Po upływie 48 godzin bromek srebra odsączyłem, osad przemyłem eterem, przesącz zaś przemyłem najpierw wodą, następnie wodnym roztworem K_2CO_3 i ostatecznie wyługowałem eterem. Eterowy wyciąg wysuszyłem na bezwodnym siarczanie sodowym i eter odpędziłem. Otrzymany w ten sposób ester, wrzący w granicach 75—160° (ciśn. 35 mm) zmydliłem.

Zmydlenie estru. 51 g estru, wrzącego 75—160° (ciśn. 35 mm) ogrzewałem w ciągu 5 godzin z chłodnicą zwrotną z 800 cm^3 5% wodnego roztworu wodorotlenku baru. Produkt zmydlenia przesączyłem przez mokry sączek; po osuszeniu zebranego produktu na bezwodnym siarczanie sodowym, pięciokrotnie przefrakcjonowałem pod zmniejszonym ciśnieniem. Wyniki ostatniego frakcjonowania pod ciśn. 9 mm: do 90° kilka kropli, *a)* 90—95° (2 g) $\alpha_D = 1{,}4°$, $n_D^{19} = 1{,}49668$; *b)* 95—100° (3,5 g), $\alpha_D = -10{,}6°$; *c)* 100—101° (6 g), $\alpha_D = -28{,}0°$; *d)* 101—102° (6,3 g) $\alpha_D = -40{,}3°$; *e)* 102 — 103° (5 g) $\alpha_D = -42{,}8°$; *f)* 103—104° (11,5 g) $\alpha_D = -43{,}1°$, $n_D^{20} = 1{,}48949$, $D_{20}^{20} = 0{,}9860$.

Przygotowanie kwaśnego ftalanu z frakcji 102—103° (ciśn. 9 mm). Mieszaninę 5 g produktu frakcji 102—103° (ciśn. 9 mm), 15 g ksylenu i 5 g bezwodnika kwasu ftalowego ogrzewałem w ciągu 4,5 godzin w 130°. Po ostudzeniu produkt reakcji zalałem wodnym roztworem sody. W tych warunkach powstają trzy warstwy, z których środkowa zawiera sól ftalanu. Warstwę tę oddzieliłem, przemyłem eterem i zakwasiłem. Wyosobniony w ten sposób kwaśny ftalan, po przekrystalizowaniu z mieszaniny eteru i eteru naftowego posiadał następujące stałe fizyczne: t. topn. 111—112°, $[\alpha]_D = -18{,}97°$.

Analiza. 0,2070 g subst. 0,5440 g CO_2 i 0,1233 g H_2O.
$C_{18}H_{20}O_4$ obl.: 72,00% C i 6,66% H, otrzym.: 71,70% C i 6,61% H.

Utlenienie kwasem chromowym produktu wrzącego w 103—104° (ciśn. 9 mm). 9 g produktu wrzącego w 103—104° rozpuściłem w 18 g kwasu octowego i po oziębieniu w wodzie z lodem wkropliłem roztwór 8 g CrO_3 w 16 g kwasu octowego 75%. Po trzech godzinach z mieszaniny reagującej odpędziłem kwas octowy pod ciśnieniem zmniejszonym, pozostałość rozpuściłem w eterze, następnie resztę kwasu octowego zobojętniłem wodnym roztworem K_2CO_3. Po osuszeniu wyciągu eterowego i odpędzeniu eteru, otrzymałem płynny produkt, który przedestylowałem pod ciśn. 11 mm; w destylacie otrzymałem zaledwo 1,8 g produktu wrzącego 96—100°, natomiast w kolbie destylacyjnej pozostał obfity żywicowaty produkt polimeryzacji.

Przygotowanie semikarbazonu. Z frakcji 96—100° — produktu utlenienia, wykazującego własności aldehydowe (dawał reakcję z kwasem fuksynosiarkowym), przygotowałem semikarbazon, biorąc na 1,8 g produktu, 2 g chlorowodorku semikarbazydu i 1,5 g octanu sodu. Otrzymany semikarbazon, po krystalizacji z metanolu, topniał w temp. 223—225° (temp. topnienia semikarbazonu myrtenalu).

Przygotowanie selenku z l-pinenu. Selenek z *l*-pinenu przygotowałem i wyosobniłem w ten sam sposób, jak i selenek z *d*-pinenu; posiadał on następujące własności: t. topn. 64—65°, $[\alpha]_D = -18{,}42^0$.

Analiza: 0,2403 g subst. 0,6070 g CO_2 i 0,1876 g H_2O.
$C_{20}H_{30}Se$ obl.: 68,73% C, 8,6% H, otrzym.: 68,89% C i 8,67% H.
Oznaczenie wielkości cząsteczki: $C_{20}H_{30}Se$ obl.: $M = 349$, otrzym.: $M = 316$ (Beckmann).

Skręcalność d-selenku myrtenylu. W poprzedniej mojej pracy[2]) nad *d*-selenkiem myrtenylu nie uwzględniłem jego skręcalności, którą podaję obecnie: $[\alpha]_D = 18{,}26^0$.

Przygotowanie i-selenku myrtenylu. Jednakowe ilości *d*- i *l*-selenków myrtenylu rozpuściłem w mieszaninie eteru i alkoholu metylowego. Z roztworu tego wykrystalizował się *i*-selenek myrtenylu topn. 76—77°, $[\alpha]_D = 0^0$

Analiza: 0,2610 g subst. 0,6548 g CO_2 i 0,1990 g H_2O.
$C_{20}H_{30}Se$ obl.:. 68,73% C i 8,6% H, otrzym.: 68,42% C i 8,47% H.
Oznaczenie wielkości cząsteczki: $C_{20}H_{30}Se$ obl.: $M = 349$, otrzym.: $M = 322$ (Beckmann).

Badanie produktów lotnych. Lotne produkty oddzieliłem od wody, rozbiłem na dwie frakcje: *a)* 50—90°, *b)* 90—100° ciśn. 12 mm i każdą z nich frakcjonowałem oddzielnie.

Destylację cząstkową frakcji 50—90° ciśn. 12 mm prowadziłem pod ciśnieniem zwykłym i, orientując się głównie skręcalnością poszczególnych frakcyj, w ostatecznym wyniku otrzymałem:

Temp. wrzenia	ilość	α_D^{20}	n_D^{20}
155—155,2°	12,0 g	—36,4°	1,4651
155,2—156°	7,5 g	—34,0°	
156—157°	5,0 g	—33,0°	
157—160°	5,0 g	—29,0°	
160—164°	2,5 g	—23,6°	1,4876

Badanie frakcji 90—100° (ciśn. 12 mm). Ponieważ frakcja ta powinna zawierać produkty utlenienia nopinenu, tj. ew. pinokarweol i pinokarwon, przeto aby je rozdzielić, zadałem ją nasyconym roztworem kwaśnego siarczynu sodu i kłóciłem na maszynie w ciągu 10 godzin. W tych warunkach

część produktu przereagowała, dając produkt stały, część zaś pozostała bez zmiany. Niezmieniony produkt wyługowałem eterem, eterowy roztwór wysuszyłem na siarczanie sodowym i następnie eter oddestylowałem, a pozostałość poddałem destylacji pod ciśn. zmniejszonym. Ostateczne wyniki frakcjonowania pod ciśn. 14 mm: *a)* 90—95°, (11 g), α_D=46,0°; *b)* 95 — 96°, (47 g), α_D = 64,7°; *c)* 96—97° (38 g), α_D = 62,0°; *d*)97—98°, (11 g), α_D = 60,0°.

Frakcja *b*) posiadała stałe fizyczne, odpowiadające pinokarweolowi:
t. wrz. 95—96° (ciśn. 14 mm); $[\alpha]_D$ = 66,17°; n_D = 1,5027; D_{20}^{20} = 0,9778.
Własności pinokarweolu[1]):
t. wrz. 208—209° (ciśn. 750 mm); $[\alpha]_D$ = 59°; n_D = 1,4993; D^{20} = 0,9815.

Przygotowanie fenylouretanu z frakcji 95—96°. Mieszaninę 1,2 g produktu i 1 g fenyloizocyjanianu ogrzewałem w ciągu 5 godzin w rurze zalutowanej w 60°. Wyosobniony uretan po przekrystalizowaniu z etanolu topniał w 82—84° (temp. topn. fenylouretanu pinokarweolu), $[\alpha]_D$ = 5,23°.

Utlenienie frakcji 95—96°. 15 g produktu rozpuściłem w 30 g kwasu octowego i do otrzymanego roztworu wkraplałem roztwór 12 g CrO_3 w 24 g kwasu octowego 75%. Utlenienie trwało 1,5 godziny. Po ukończeniu reakcji, kwas octowy odpędziłem pod zmniejszonym ciśnieniem, pozostałość zadałem eterem, a resztki kwasu octowego zobojętniłem K_2CO_3. Otrzymany w ten sposób obojętny roztwór eterowy osuszyłem na siarczanie sodowym, eter oddestylowałem, a pozostałość przefrakcjonowałem pod ciśn. 13 mm, zbierając frakcję 94,5—96°. Z powyższej frakcji przygotowałem semikarbazon, który po krystalizacji z metanolu topił się w 204—205° (temp. topn. semikarbazonu pinokarwonu).

Badanie produktu stałego, otrzymanego pod działaniem kwaśnego siarczynu sodu. Stały produkt, który powstał przez działanie kwaśnego siarczynu sodu na lotne produkty utlenienia nopinenu, rozłożyłem wodnym roztworem sody i produkt rozkładu odpędziłem z parą wodną. Po oddzieleniu wody i wysuszeniu na siarczanie sodowym, otrzymany produkt przedestylowałem pod ciśn. 11 mm: 89—90° (13,5 g), α_D^{20} = 15,0°, n_D = 1,49788, D_{20}^{20} = 0,9833. Z powyższej frakcji przygotowałem semikarbazon o t. topn. 204—205° (t. topn. semikarbazonu pinokarwonu).

Utlenienie d-pinokarweolu nadmanganianem potasowym. Utlenienie przeprowadziłem metodą prof. K. Sławińskiego[10]). 15,2 g pinokarweolu rozpuściłem w 100 g acetonu i do oziębionego w lodzie tego roztworu, stale mieszając mieszadłem elektrycznym, wkropliłem 350 cm^3 nadmanganianu potasowego 3%. Utlenienie jednej porcji trwało 45 min. W ten sposób utleniłem 5,5 porcyj, które następnie przerabiałem wspólnie. Do zebranych ze wszystkich utlenień produktów dodałem 45 g siarczanu magnezu i z wodnej kąpieli odpędziłem aceton; pozostałość w kolbie destylacyjnej przesączyłem na pompie próżniowej i otrzymałem: na sączku tlenki man-

ganu i wodorotlenek magnezu oraz nieutleniony produkt wyjściowy, w przesączu — produkty utlenienia.

Przeróbka osadu. Osad, zebrany na sączku, poddałem destylacji z parą wodną i z destylatu wyosobniłem 37 g niezmienionego pinokarweolu (ok. 44% w stosunku do wyjściowego produktu).

Przeróbka przesączu. Przesącz po stężeniu pod ciśnieniem zmniejszonym nasyciłem K_2CO_3 i kilkakrotnie wyługowałem eterem. Wyciągi eterowe wysuszyłem na siarczanie sodowym i po odpędzeniu eteru otrzymałem gęstą pozostałość, która jednak się nie krystalizowała. Wobec tego przefrakcjonowałem ją pod zmniejszonym ciśnieniem (10 mm): *a)* 140—185°; *b)* 185—195°. Po przefrakcjonowaniu żadna frakcja również nie zakrystalizowała, przeto dla należytego oczyszczenia produktu frakcję 185—195° zacetylowałem.

Acetylowanie frakcji 185—195 (ciśn. 10 mm). Roztwór 4 g produktu w 8 g bezwodnego kwasu octowego zadałem dwoma gramami bezwodnego octanu sodu. Reakcja przebiegała z obfitym wydzielaniem się ciepła. Aby reakcję doprowadzić możliwie do końca, mieszaninę tę jeszcze ogrzewałem 3 godziny w 50°. Otrzymany w ten sposób produkt zadałem eterem, przemyłem wodą i zobojętniłem K_2CO_3; eterowy roztwór wysuszyłem na siarczanie sodowym. Z tego roztworu wypadł stały octan, który po przekrystalizowaniu z eteru topił się w t. 114—115°, $[\alpha]_D = -11{,}07°$.

Oznaczenie wielkości cząsteczki: $C_{14}H_{22}O_5$ obl.: $M = 270$, otrzym.: $M = 263$ (Beckmann).

Zmydlenie estru top. 114—115°. 2 g estru ogrzewałem z 50 cm^3 4% wodnego roztworu wodorotlenku baru. Otrzymany produkt zmydlenia posiadał skład chemiczny, odpowiadający glicerynie, i następujące własności: t. topn. 67—68°, $[\alpha]_D = -10{,}55°$.

Analiza: 0,2175 g subst. 0,5120 g CO_2 i 0,1890 g H_2O.
$C_{10}H_{18}O_3$ obl.: 64,52%C i 9,67% H, otrzym.: 64,20% C i 9,65% H.

Utlenienie l-myrtenolu. 30,4 g l-myrtenolu utleniłem w warunkach podanych przy utlenieniu *d*-pinokarweolu. Wydajność obojętnych produktów i tym razem była mała i wynosiła 4 g surowego produktu, który się nie krystalizował. Dopiero po zacetylowaniu i zmydleniu krystalicznego octanu, otrzymałem glicerynę, t. topn. 67—68°, $[\alpha]_D = -10{,}55°$.

Acetylowanie gliceryny z l-myrtenolu przeprowadziłem w tych samych warunkach, co i acetylowanie gliceryny z *d*-pinokarweolu. Otrzymany octan posiadał następujące własności: t. topn. 114—115°, $[\alpha] = -11{,}27°$.

Utlenienie d-myrtenolu. W tych samych warunkach, jakie stosowałem podczas utlenienia *d*-pinokarweolu, z 91 g wyjściowego produktu otrzymałem 17 g surowej gliceryny, która przy staniu zakrystalizowała. Własności gliceryny: t. topn. 67—68°, $[\alpha]_D = 10{,}6°$.

Analiza: 0,2246 g subst. 0,5328 g CO_2 i 0,1948 g H_2O.
$C_{10}H_{18}O_3$ obl.: 64,52% C i 9,67% H, otrzym.: 64,69% C i 9,63% H.

Acetylowanie d-gliceryny. 8,5 g *d*-gliceryny zacetylowałem w warunkach podanych przy acetylowaniu *l*-gliceryny z *d*-pinokarweolu i otrzymałem produkt o następujących stałych fizycznych: t. topn. 114—115°, $[\alpha]_D = 11{,}24°$.

Analiza: 0,2554 g subst. 0,5856 g CO_2 i 0,1860 g H_2O.
$C_{14}H_{22}O_3$ obl.: 62,22%C i 8,02% H, otrzym.: 62,53% C i 8,09% H.
Oznaczenie wielkości cząsteczki: $C_{14}H_{22}O_3$ obl.: $M = 270$, otrzym.: $M = 261$ (Beckmann).

Otrzymanie i-gliceryny. Jednakowe ilości *d*- i *l*-gliceryn rozpuściłem w eterze. Z tego roztworu wykrystalizował się produkt o następujących własnościach, wskazujących na powstanie *i*-odmiany: t. topn. 71—71,5°, $[\alpha]_D = 0°$.

Otrzymanie estru i-gliceryny. Z eterowego roztworu mieszaniny dwuestrów *d*- i *l*-gliceryn wykrystalizował się produkt, posiadający następujące własności: t. topn. 91,5—92,5°, $[\alpha]_D = 0°$.

Analiza: 0,2010 g subst. 0,4594 g CO_2 i 0,1466 g H_2O.
$C_{14}H_{22}O_3$ obl.: 62,22% C i 8,02 % H, otrzym.: 62,33% C i 8,10% H.

Streszczenie wyników.

W wyniku działania dwutlenku selenu na nopinen otrzymałem obojętne produkty utlenienia oraz selenki.

Obojętne produkty utlenienia zawierały oba stopnie utlenienia nopinenu, tj. pinokarweol i pinokarwon, które to związki zostały dokładnie scharakteryzowane zarówno pod względem fizycznym, jak też chemicznym (fenylouretan t. topn. 82—84°, semikarbazon t. topn. 204—205°). *d*-pinokarweol oraz *l*- i *d*-myrtenole, otrzymane przeze mnie w pracy poprzedniej, utleniłem nadmanganianem i otrzymałem *d*- i *l*- gliceryny o t. topn. 67—68°. Z tych antypodów przygotowałem racemat, t. topn. 71—71,5°. Gliceryny te zesteryfikowałem i otrzymałem dwuoctany $C_{14}H_{22}O_5$. Optycznie czynne dwuoctany t. topn. 114—115°; dwuoctan racematu t. topn. 91,5—92,5°.

Selenki. Drogą rozbudowy surowych selenków, a więc pośrednio, stwierdziłem obecność nieznacznej ilości (2%) selenku pinokarwylu, normalnego produktu działania dwutlenku selenu na nopinen; bezpośrednio zaś wyosobniłem selenek o własnościach *d*-selenku myrtenylu, t. topn. 64—65°, od którego różnił się tylko skręcalnością; natomiast był on całkowicie identyczny z *l*-selenkiem myrtenylu, otrzymanym z *l*-pinenu. Fakt ten świadczy, że w warunkach mego doświadczenia zaszła izomeryzacja *l*-nopinenu (55%) w *l*-pinen; zresztą wypadki takiej izomeryzacji, w warunkach analogicznych, były już dawniej znane. Z *d*- i *l*-selenków myrtenylu przygotowałem racemat, t. topn. 76—77°.

Badanie dalszych selenków grupy alicyklicznej są w toku.

Zakład Chemii Organicznej
Uniwersytetu Stefana Batorego w Wilnie.

Résumé.

L'action de l'oxyde de sélénium sur le nopinène conduit à la formation de produits neutres d'oxydation et de séléniures.

Les produits neutres d'oxydation contiennent les deux degrés d'oxydation du nopinène: le pinocarvéol et la pinocarvone; les propriétés physiques et chimiques de ces combinaisons (le phénylurêthane *F.* 82—84°, la sémicarbazone *F.* 204—205°) ont été caracterisé entièrement.

Le *d*-pinocarvéol ainsi que les *l*- et *d*-myrténols, obtenus dans le travail précédent, oxydés avec du permanganate de potassium forment les *d*- et *l*-glycérines (*F.* 67—68°). De ces inverses optiques on a obtenu une glycérine racémique *F.* 71—71,5°. Ces glycérines par estérification donnent les diacétates de formule $C_{14}H_{22}O_5$, dont les di-acétates actifs sont caractérisés par *F.* 114—115°, et au diacétate inactif correspond *F.* 91,5—92,5°.

Les séléniures. Dans les séléniures bruts, la présence en petite quantité (2 pour 100) du séléniure de pinocarvyle, produit normal, formé par l'action de l'oxyde de sélénium sur le nopinène a été indirectement prouvée; des produits on a isolé en plus un séléniure *F.* 64—65°, qui possède les mêmes constantes que le *d*-séléniure de myrtényle, mais une rotation inverse; comparé avec le séléniure de *l*-myrtényle, obtenu en partant du *l*-pinène notre séléniure à été trouvé lui être identique. Ce fait confirme, que dans les conditions de nôtre expérience a lieu l'isomérisation du *l*-nopinène (55 pour 100) en *l*-pinène; une pareille isomerisation dans des conditions analogues est d'ailleurs connue depuis longtemps. Des séléniures *d* et *l* de myrtényle, on a obtenu un séléniure inactif *F.* 76—77°.

Nos recherches sur les autres séléniures dans le groupe alicyclique se poursuivent.

Laboratoire de Chimie Organique
de l'Université Stefan Batory. Wilno.

PRZYPISY.

1) H. L. Riley, J. F. Morley, N. A. C. Friend, J. Chem. Soc. 1875 (1932); 2) W. Zacharewicz, Roczniki Chem. **16**, 290 (1936); 3) G. Dupont, J. Allard, R. Dulou, Bull. Soc. Chim. [4] **53**, 599 (1933); 4) G. Dupont, Ann. Chim. 256 (1924); 5) M. Délepine, Bull. Soc. Chim. [4] **35**, 1463 (1924); 6) G. Austerweil, Bull. Soc. Chim. [4] **39**, 694 (1926); 7) Schering-Kahlbaum, C. II. 1932, 2109; 8) F. Richter, W. Wolff, B. **59**, 1733 (1926); 9) H. Schmidt, C. II. 1930, 60; 10) K. Sławiński, Roczniki Chem. **11**, 763 (1931).

MIECZYSŁAW CENTNERSZWER i MARIA SWIERCZEWSKA.

Obniżenie temperatur wrzenia przez substancje nielotne w układach trójskładnikowych.

I. Wpływ chlorku potasu na temperatury wrzenia wodnych roztworów chlorku wapnia.

L'abaissement des températures d'ébullition des systèmes ternaires par les substances non volatiles.

(Otrzymano 15. XI. 1937 r.)

Wśród związków, które dysocjują w stanie ciekłym, nadają się do badań fizyko-chemicznych szczególnie wodziany soli, których skład i warunki istnienia zostały dokładnie zbadane przez klasyków chemii fizycznej [1]).

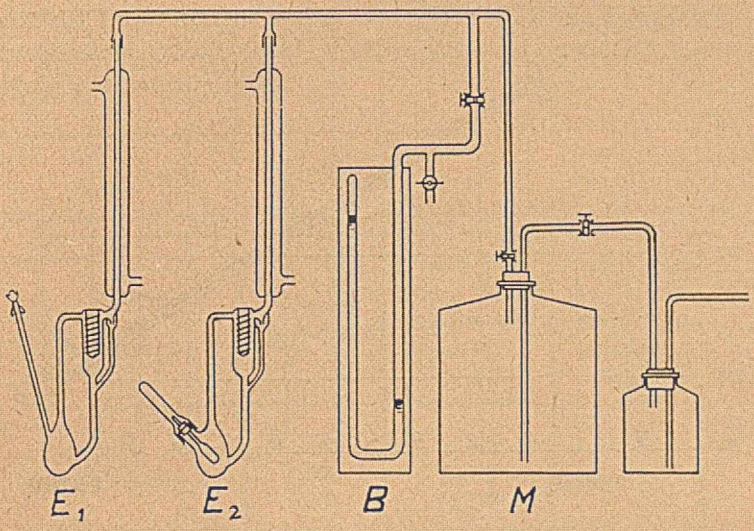
W danym przypadku wybraliśmy znany wodzian chlorku wapnia $CaCl_2 . 6 H_2O$ z uwagi na jego niską temperaturę topliwości. Użyliśmy do badania chemicznie czystego preparatu, który po kilkakrotnym przekrystalizowaniu i wysuszeniu na talerzach porowatych został dokładnie zanalizowany. Dla skontrolowania zawartości soli poddano odważoną ilość wodzianu w tyglu platynowym działaniu kwasu siarkowego, po czym odparowano zawartość tygla do suchości i lekko wyżarzono. Z wagi otrzymanego $CaSO_4$ obliczono zawartość Ca i porównano z wagą teoretyczną. Poza tym oznaczyliśmy temperaturę topliwości wodzianu i otrzymaliśmy wartość: 29,49°.

1. Krzywa prężności pary stopionego sześciowodnego chlorku wapnia.

Oznaczyliśmy przede wszystkim temperaturę wrzenia stopionego $CaCl_2 . 6 H_2O$ pod rozmaitymi ciśnieniami i do tego celu użyliśmy znanego ebulioskopu Świętosławskiego [2]) według szkicu rys. 1.

Ebulioskopy E_1 i E_2 zwykłej konstrukcji [3]) są połączone z sobą oraz z manostatem M i manometrem B. Pierwszy ebulioskop E_1 zawiera wodę i służy jako barometr. Drugi ebulioskop zawiera roztwór badanej soli.

Pod niezbyt słabym ciśnieniem odbywa się prawidłowe wrzenie roztworu w ebulioskopie, przy czym temperatury wrzenia dają się odczytywać z dokładnością taką samą, jak temperatury wrzenia roztworów rozcieńczonych. Oznaczenia temperatur wrzenia dokonaliśmy pod ciśnieniami: 400, 500, 600 i 700 mm. W tabeli I podajemy dane cyfrowe, dotyczące stopionego $CaCl_2 . 6 H_2O$.



Rys. 1.

Budowa aparatury do mierzenia temperatur dysocjacji stopionych wodzianów przy pomocy ebulioskopu Świętosławskiego.

Tabela I

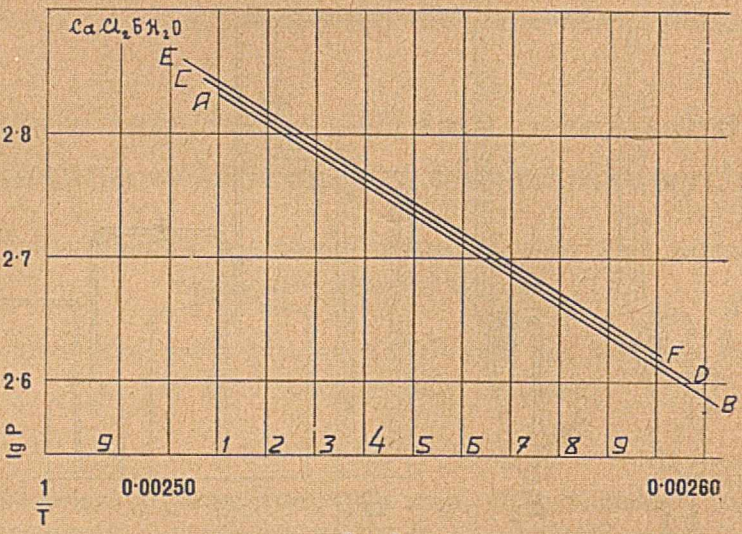
Temperatury wrzenia $CaCl_2 . 6 H_2O$ pod rozmaitymi ciśnieniami. Badany preparat zawierał 50,19% $CaCl_2$ (zawartość teoretyczna 50,66% $CaCl_2$)

Ciśnienie p w mm	400	500	600	700
Temperatura wrzenia T	383,90	389,84	394,70	399,20
$T^{-1}.10^4$	26,048	25,652	25,335	25,05

Otrzymane rezultaty dają się bardzo ładnie wykreślić w postaci prostych linii, jeżeli na osi odciętych oznaczymy odwrotności temperatur absolutnych, a na osi rzędnych logarytmy ciśnień (rys. 2).

2. *Obniżenie temperatury wrzenia roztworów chlorku wapnia pod wpływem rozpuszczonego w nich chlorku potasu.*

Stopiony sześciowodny chlorek wapnia wykazuje szczególne zachowanie się wobec innych soli i także nieelektrolitów. Jeżeli rozpuścimy w wodzianie jakąś sól, to temperatura wrzenia zostaje obniżona, podczas gdy według prawa Raoulta temperatura wrzenia pod wpływem rozpuszczonego obcego n i e l o t n e g o ciała powinna ulegać podwyższeniu. Podajemy jako przykład roztwory KCl w stopionym $CaCl_2 . 6 H_2O$.



Rys. 2.

Logarytmiczna zależność prężności par $CaCl_2 . 6 H_2O$ od odwrotności temperatur absolutnych: *AB* krzywa prężności par $CaCl_2 . 6 H_2O$, *CD* i *EF* — po dodaniu 5% i 10% KCl.

Tabela II

Temperatury wrzenia roztworów KCl w $CaCl_2 . 6H_2O$ pod rozmaitymi ciśnieniami.

	Zawartość 5% KCl		
Ciśnienie p w mm	400	600	700
Temperatura wrzenia T	383,39	394,29	398,88
ΔT	—0,513°	—0,418°	—0,318°
$T^{-1} . 10^4$	26,083	25,363	25,071
	Zawartość 10% KCl		
Ciśniene p w mm	400	600	700
Temperatura wrzenia T	383,30	394,09	398,62
ΔT	—0,593°	—0,612°	—0,580°
$T^{-1} . 10^4$	26,089	25,375	25,087

Z tabeli II wynika, że: 1) temp. wrzenia soli uwodnionej $CaCl_2 . 6 H_2O$ pod wpływem dodania KCl ulega obniżeniu, 2) że obniżenie temp. wrzenia pod danym ciśnieniem zwiększa się ze wzrostem zawartości KCl w roztworze.

3. Roztwory obojętne.

W roztworach chlorku wapnia o ilościach wody większych od zawartej w stopionym $CaCl_2 . 6H_2O$ — występuje w ogólności po rozpuszczeniu

chlorku potasu (albo innego elektrolitu) podwyższenie temperatury wrzenia. Podwyższenie temperatury wrzenia będzie tym mniejsze, im większe jest stężenie roztworu $CaCl_2$.

Tabela III

Wzrost temperatur wrzenia roztworów $CaCl_2$ spowodowany rozpuszczeniem KCl.

Zawartość $CaCl_2$ w roztworze	Ciśnienie w mm Hg	Wzrost temp. wrz. $\triangle T$ pod wpływem rozpuszczenia 5% KCl	Wzrost temp. wrz. $\triangle T$ pod wpływem rozpuszczenia 10% KCl
38,26% $CaCl_2$	400	+0,672°	+1,372°
	600	+0,770°	+1,460°
	700	+0,720°	+1,518°
39 94% $CaCl_2$	400	+0,644°	+1,215°
	600	+0,710°	+1,270°
	700	+0,639°	+1,242°
45,02% $CaCl_2$	400	+0,217°	+0,445°
	600	+0,263°	+0,445°
	700	+0,240°	+0,445°
47,44% $CaCl_2$	400	+0,033°	+0,070°
	600	+0,055°	+0,069°
	700	+0,030°	+0,071°
47,72% $CaCl_2$	400	+0,000°	+0,000°
	600	+0,000°	+0,000°
	700	+0,000°	+0,000°
50,19% $CaCl_2$	400	−0,513°	−0,593°
	600	−0,418°	−0,612°
	700	−0,318°	−0,580°

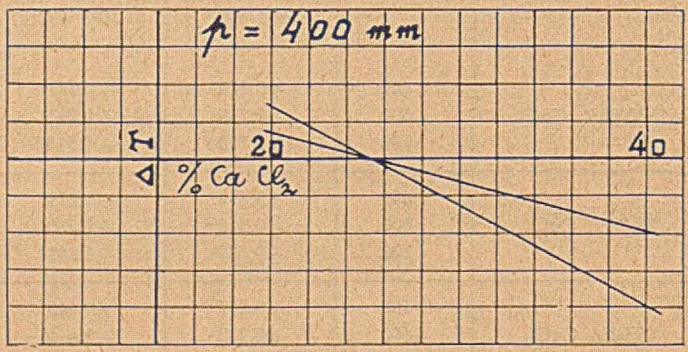
Z danej tabeli III wynika:

1. że podwyższenie temperatur wrzenia roztworów z jednakową zawartością KCl — jest tym mniejsze, im większa jest zawartość $CaCl_2$ w roztworze;
2. że różnice temperatur wrzenia $\triangle T$ w roztworach wraz z wzrastającą zawartością $CaCl_2$ przechodzą z wartości dodatnich do wartości ujemnych;
3. że temperatura wrzenia roztworu, zawierającego 47,72% $CaCl_2$ pomimo rozpuszczenia KCl pozostaje niezmieniona.

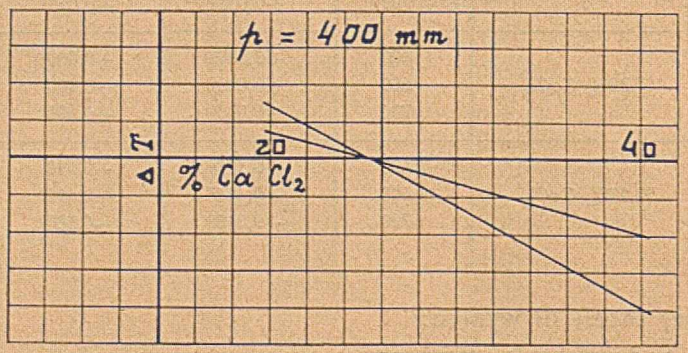
Tego rodzaju roztwór, którego temperatura wrzenia nie zmienia się pomimo obecności obcej substancji — nazywamy roztworem „*obojętnym*".

Postawiliśmy sobie następnie pytanie, czy zawartość roztworu „obojętnego" jest zależna od natury „trzeciego" ciała, i w tym celu zbadaliśmy temperatury wrzenia roztworów fruktozy i glukozy w roztworach chlorku wapnia. W obydwu przypadkach okazało się, że już wobec 40% zawartości $CaCl_2$ w roztworze (patrz tab. IV), następuje obniżenie temperatury wrzenia.

Zachowanie się roztworów glukozy dowodzi, że zaobserwowane przez nas obniżenie temperatury wrzenia może być również wywołane przez nieelektrolity.



Rys. 3. Zmiana temperatur wrzenia roztworów $CaCl_2$ spowodowana dodatkiem fruktozy.



Rys. 4. Zmiana temperatur wrzenia roztworów $CaCl_2$ spowodowana dodatkiem glukozy.

Stosując teorię ciśnienia osmotycznego do „roztworów obojętnych", dochodzimy do wniosku, że ciśnienie osmotyczne roztworu „*obojętnego*" $CaCl_2$ pozostaje również niezmienione po rozpuszczeniu w nim trzeciego składnika (gdyż w przeciwnym razie proces rozpuszczania byłby w stanie wykonać pracę dodatnią kosztem ciepła o stałej temperaturze.

Tabela IV

Zmiana temperatur wrzenia roztworów $CaCl_2$ spowodowana rozpuszczeniem w nich fruktozy i glukozy.

Zawartość $CaCl_2$ w roztworze	Ciśnienie w mm Hg	Wzrost temp. wrz. $\triangle T$ wywołany przez rozpuszczenie					
		fruktozy			glukozy		
		5%	10%	15%	5%	10%	15%
20% $CaCl_2$	390	+0,145°	+0,260°	+0,340°	+0,149°	+0,284°	+0,339°
	642	+0,160°	+0,255°	+0,355°	+0,127°	+0,297°	+0,438°
	728	+0,081°	+0,273°	+0,430°	+0,090°	+0,192°	+0,296°
40% $CaCl_2$	400	—0,370°	—0,830°	—1,120°	—0,400°	—0,826°	—1,216°
	600	—0,396°	—0,842°	—1,145°	—0,462°	—0,893°	—1,112°

Aby sobie wyjaśnić opisane przez nas zjawiska, przyjmujemy, że część wody w roztworze $CaCl_2$ zostaje związana w postaci wodzianu przez cząsteczki $CaCl_2$. Jeżeli do tego układu wprowadzić trzeci składnik, który wiąże część cząsteczek $CaCl_2$, to w wyniku tego procesu następuje uwolnienie części wody związanej w wodzianie. Wskutek wywołanego przez to zjawisko rozcieńczenia roztworu prężność jego pary zostaje podwyższona, a temperatura wrzenia obniżona.

Streszczenie.

Poddano badaniu krzywe prężności par stężonych roztworów $CaCl_2$ o rozmaitym stężeniu w obecności chlorku potasu, fruktozy i glukozy. Otrzymano następujące wyniki:

1. Temperatura wrzenia roztworów $CaCl_2$ o określonym stężeniu pod wpływem trzeciej substancji ulega obniżeniu.

2. Obniżenie temperatury wrzenia wzrasta w miarę wzrostu stężenia trzeciego ciała.

3. Istnieje roztwór $CaCl_2$ o określonym stężeniu, którego temperatura wrzenia, pomimo rozpuszczenia w nim trzeciego ciała, pozostaje niezmienioną (tak zw. roztwór *„obojętny"*).

4. Stężenie roztworu *„obojętnego"* zależy od natury trzeciego ciała, a nie zależy od stężenia tego składnika.

Warszawa, Zakład Chemii Fizycznej
Uniwersytetu J. Piłsudskiego.

Zusammenfassung.

Es wurden die Dampfdruckkurven konzentrierter Calciumchloridlösungen von verschiedener Konzentration in Gegenwart von Kaliumchlorid, Fructose und Glucose untersucht. Es stellte sich dabei heraus,

1. dass die Siedetemperatur der $CaCl_2$-Lösungen von einer bestimmten Konzentration an durch Auflösung eines dritten Stoffes erniedrigt wird,

2. dass die Siedepunktserniedrigung mit steigender Konzentration des dritten Bestandteils steigt,

3. dass es eine $CaCl_2$-Lösung von bestimmter Konzentration gibt, deren Siedetemperatur durch Auflösung des dritten Stoffes nicht verändert wird (eine sog. „indifferente" Lösung),

4. dass die Konzentration der „indifferenten" Lösung von der Natur des dritten Stoffes (nicht aber von seiner Konzentration) abhängt.

Warszawa, Physikalisch-Chemisches Institut
der J. Piłsudski Universität.

PRZYPISY.

1) J. H. van't Hoff, Vorles. über theoret, Chem. 1, str. 62, Braunschweig 1898. B. Rooze-boom, Z. physik. Ch. 4, 31 (1889); 2) W. Świętosławski i W. Romer, Biuletyn Pol. Ak. Um. 1924, 59; 3) W. Świętosławski, Bull. Acad. Polonaise, A **1930**, 504.

LUCJAN SZNAJDER I JERZY SZNAJDER

O działaniu strąconego srebra na roztwory żelazicyjanku potasu.

Sur la réaction de l'argent précipité sur les solutions du ferricyanure de potassium.

(Otrzymano 30. XI. 1937 r.)

Działanie żelazicyjanku potasowego na srebro metaliczne badał pierwszy J. M. Eder[1]). Zauważył on, iż żelazicyjanek redukuje się wtedy na żelazocyjanek i że srebro pokrywa się żelazocyjankiem srebra. Dość stężony roztwór żelazicyjanku potasu po kilku godzinach działania na wilgotne srebro, świeżo zredukowane z azotanu siarczanem żelazawym, dobrze przemyte, zmienia jego barwę na brunatnawo białą. Roztwór zaś nie zawiera srebra, ale tylko żelazocyjanek potasowy. Analizowany osad zawierał nieco więcej srebra, niż to wynika ze wzoru $Ag_4[Fe(CN)_6]$, wskutek tego, że, jak przypuszcza Eder, część srebra uchylała się od reakcji. W osadzie potasu nie znaleziono. Analiza roztworu na zawartość żelazocyjanku wykazała, że w osadzie była $^1/_3$ część tej jego ilości, jaka znajdowała się w roztworze. Na tej podstawie autor wyprowadza następujące równanie reakcji:

$$4K_3[Fe(CN)_6] + 4Ag = 3K_4[Fe(CN)_6] + Ag_4[Fe(CN)_6]$$

Reakcję powyższą badał Eder z tego względu, że do wzmacniania negatywów fotograficznych stosował on roztwór żelazicyjanku potasowego razem z octanem ołowiu.

Później z reakcji tej skorzystał R. Namias[2]) do barwienia bromosrebrowych odbitek fotograficznych w dwu fazach: W pierwszej fazie srebro obrazu pod wpływem żelazicyjanku potasowego zmienia się w żelazocyjanek srebrowy; w drugiej fazie działaniem soli różnych metali otrzymuje się obraz, zabarwiony żelazocyjankiem danego metalu.

Tę samą reakcję badał następnie G. MacPhail Smith[3]). Cytując powyższą pracę Edera, amerykański ten chemik wspomina, że Eder powoływał się na Schönbeina[4]), jako na odkrywcę tej reakcji, lecz prawdopodobnie Eder pierwszy ją zaobserwował, w publikacji bowiem Schönbeina napróżno jej szukano. Smith działał na srebro stężonym i wrzącym roztworem żelazicyjanku potasowego, przy czym oprócz procesu, wyrażonego równaniem Edera, zauważył częściowe rozpuszczanie się metalu szlachetnego w postaci cyjanku zespolonego $KAg(CN)_2$. Proces komplikuje się jeszcze przez to, że powstały $Ag_4[Fe(CN)_6]$ z nad-

miarem żelazicyjanku potasowego przechodzi w $Ag_3[Fe(CN)_6]$, który się rozpuszcza. Poza tym powstaje brudno zielony osad o nieznanym składzie.

Celem naszej pracy było zbadanie przebiegu reakcji, odkrytej przez E d e r a, w szczególności zaś, czy słuszne jest jego równanie, gdy zjawisko odbywa się w temperaturze pokojowej.

Opis sposobu miareczkowania i pomiarów.

Aby zbadać proces działania Ag na $K_3[Fe(CN)_6]$, zastosowaliśmy sposób, jaki był z powodzeniem użyty do badania tworzenia się błękitów pruskiego i Turnbulla. Mianowicie zamiast analizować osad, co jest bardzo kłopotliwe ze względu na łatwą jego peptyzację, miareczkowaliśmy roztwór z nad osadu na zawartość jonów $[Fe(CN)_6]'''$ i $[Fe(CN)_6]''''$. Oznaczenie $[Fe(CN)_6]'''$ i $[Fe(CN)_6]''''$ obok siebie polega na tym, że $[Fe(CN)_6]''''$ utlenia się roztworem $KMnO_4$ według równania:

$$5K_4[Fe(CN)_6] + KMnO_4 + 4H_2SO_4 = 5K_3[Fe(CN)_6] + 3K_2SO_4 + MnSO_4 + 4H_2O, \quad (1)$$

a następnie powstały w reakcji $K_3[Fe(CN)_6]$ miareczkuje się łącznie z obecnym już uprzednio w roztworze za pomocą KJ i $Na_2S_2O_3$ według równania:

$$2K_3[Fe(CN)_6] + 2KJ \rightleftharpoons 2K_4[Fe(CN)_6] + J_2 \quad (2)$$

$$J_2 + 2Na_2S_2O_3 = 2NaJ + Na_2S_4O_6 \quad (3)$$

Sposób powyższy został opisany przez L a n g a[5]).

Ag otrzymywano przez redukcję $AgNO_3$ 38% formaliną. Strącanie za pomocą Zn dawało Ag w zbyt mało rozdrobnionej postaci, nie przydatne do naszego celu. Do poniżej podanych pomiarów użyto Ag dwojakiego rodzaju: Ag *I* — 99,36%; Ag *II* — 99,31%.

Do tychże pomiarów używaliśmy poza tym stale świeżo przygotowanego roztworu $K_3[Fe(CN)_6]$ o stężeniu m/5. Roztwory przechowywaliśmy w ciągu 2—3 dni w ciemnym miejscu. Roztwór taki po 7 dniach stania nie wykazywał obecności $K_4[Fe(CN)_6]$, po 14 dniach zawierał 2% żelazocyjanku potasu; a po dłuższym staniu dawał osad $Fe(OH)_3$.*)

*) Szczegółowe badania rozkładu roztworów $K_3[Fe(CN)_6]$ przeprowadził w ostatnich czasach chemik japoński S. J i m o r i[6]). Z badań tych wynika, że dysocjacja $K_3[Fe(CN)_6]$ zachodzi nie według równania

$$[Fe(CN)_6]''' = Fe''' + 6\,CN'$$

ale następuje rozkład według

$$[Fe(CN)_6]''' + H_2O \rightleftharpoons [Fe(CN)_5 \cdot H_2O]'''$$

z tworzeniem się akwopentacyjanku, który w dalszym ciągu łatwo rozkłada się z wydzieleniem $Fe(OH)_3$. Podobnie rozkład zachodzi pod wpływem ciepła, światła i jonów H^+.

Sposób przeprowadzania pomiaru: Do zlewki stożkowej sypaliśmy odważoną ilość rozdrobnionego Ag, poczem pipetowaliśmy wyliczoną objętość $K_3[Fe(CN)_6]$ m/5, mieszaliśmy w ciągu pewnego określonego czasu za pomocą mieszadła, poruszanego turbiną wodną. Po zatrzymaniu turbiny i po odstaniu się osadu (30 minut) roztwór dekantowaliśmy przez sączek. Wielokrotnie stwierdziliśmy, że roztwór z nad osadu nie zawierał srebra; mianowicie stosując metodę E. Beutela i A. Kutzlnigga[13]), która polega na tym, że badany roztwór gotuje się z kawałkami drucika miedzianego. W razie obecności Ag, miedź pokrywa się srebrzystą powłoką. Nieobecność Ag w roztworze stwierdzono również analizą ilościową, co podajemy niżej (tabl. 4). Z przesączu pipetowaliśmy oznaczoną ilość cm^3 do miareczkowania. Pomiary były prowadzone możliwie w tych samych warunkach (mieszanie w ciągu 3 godz.). Wyjątki są zaznaczane w odpowiednich tablicach.

Tablica 1.

Wyniki pomiarów dla stosunku jednego mola $K_3[Fe(CN)_6]$ na jeden gramoatom Ag.

No	W roztworze		W osadzie		
	$K_4[Fe(CN)_6]$	$K_3[Fe(CN)_6]$	$Fe(CN)_6''''$	K	%
6	0,223	0,653	0,124	0,149	34,2
9	0,264	0,615	0,120	0,099	38,4
5	0,271	0,596	0,132	0,128	40,3
12	0,321	0,515	0,162	0,171	48,3

Pierwsze trzy kolumny tabl. 1 zawierają liczbę moli $K_4[Fe(CN)_6]$ i $K_3[Fe(CN)_6]$ w roztworze oraz jonu $[Fe(CN)_6]''''$ w osadzie. Pierwsze dwie są przeliczone z danych miareczkowania. Dane kolumny trzeciej otrzymano, biorąc różnicę ilości $K_3[Fe(CN)_6]$, użytego do reakcji, mniej liczby z kolumny 1 i 2. Kolumna 4 zawiera ilość gramojonów K w osadzie, obliczoną z poprzednich liczb na zasadzie równoważności jonów elektrododatnich i ujemnych. Kolumna 5 wykazuje procenty molowe powstającego $K_4[Fe(CN)_6]$ w roztworze i osadzie łącznie.

Pomiary, zawarte w tabl. 1, wykazują pewne wahania, spowodowane niezupełnie jednakowymi warunkami reakcji; w pomiarze np. 6 — Ag z roztworem wstrząsano co pewien czas w ciągu 4 godzin. W pomiarach pozostałych zachodziły różnice w szybkości mieszania, przy czym w pomiarze 12 roztwór z osadem został odstawiony do następnego dnia. Wykazuje to wyraźnie kolumna ostatnia, zawierająca procenty molowe: w pomiarze 6 mamy procent najniższy 34,2%, w 12 najwyższy 48,3%, w pomiarach 9 i 5, w których warunki były najbardziej podobne, liczby procentowe są prawie zgodne. Uwzględniając to, że proces jaki tu przebiega jest bardzo złożony, gdyż w roztworze na osadzie Ag tworzy się drugi osad, przy czym reakcja przebiega nie całkowicie, należy uznać zgodność liczb kolumn 3 i 4 za wystarczającą. Poza tym obliczenie gramojonów K w osadzie z równoważności jonów jest pośrednie, a jednak w wyniku otrzymaliśmy, że na jeden jon $[Fe(CN)_6]''''$ przypada jeden jon K. Skład osadu, pokrywającego Ag, które nie weszło w reakcję, jest więc $Ag_3K[Fe(CN)_6]$.

Stwierdzają to również dane z literatury: z badań nefelometrycznych strącania bardzo rozcieńczonych roztworów $K_4[Fe(CN)_6]$ przez $AgNO_3$ wnioskują K. Jabłczyński i J. Lisiecki[7]) o tworzeniu się osadu o katjonie podwójnym Ag i K. Dalej H. D. Treadwell

i D. Chervet[8]), w potencjometrycznym miareczkowaniu jonu Ag z pomocą roztworu $K_4[Fe(CN)_6]$ zaobserwowali jeden punkt przegięcia krzywej na wykresie odpowiadający osadowi $Ag_4[Fe(CN)_6]$, drugi zaś — w miarę dodawania nadmiaru roztworu $K_4[Fe(CN)_6]$, odpowiadający osadowi o składzie $Ag_3K[Fe(CN)_6]$. Również J. M. Kolthoff[9]), miareczkując konduktometrycznie roztwór jonów Ag roztworem $K_4[Fe(CN)_6]$, znalazł najpierw bardzo niewyraźny punkt załamania krzywej, odpowiadający osadowi $Ag_4[Fe(CN)_6]$, a w miarę dalszego miareczkowania drugi wyraźny dla $Ag_3K[Fe(CN)_6]$.

Ponieważ w powyżej przytoczonych pomiarach ilość $K_3[Fe(CN)_6]$, która weszła w reakcję, jest mniejsza od 50%, rozpatrzyliśmy z kolei wpływ nadmiaru jednego ze składników na przebieg reakcji.

Tablica 2

Wyniki w zależności od ilości użytego $K_3[Fe(CN)_6]$ na jeden gramoatom Ag.

No	W roztworze			W osadzie	%
	$\frac{K_3[Fe(CN)_6]}{Ag}$	$K_4[Fe(CN)_6]$	$K_3[Fe(CN)_6]$	$[Fe(CN)_6]''''$	
13	4	0,241	3,750	0,0601	7,5
14	2	0,251	1,660	0,0881	16,9
5	1	0,271	0,596	0,132	40,3
20	0,5	0,251	0,140	0,109	72,0
10	0,25	0,173	0	0,0757	99,6

W kolumnie 1 podano liczbę moli $K_3[Fe(CN)_6]$ na jeden gramoatom Ag; kolumny 2, 3 i 4 odpowiadają kolumnom 1, 2 i 3 tablicy 1. Kolumna 5 wykazuje procenty molowe powstającego $K_4[Fe(CN)_6]$ w roztworze i osadzie łącznie.

Z danych tych wynika, że potrzebny jest bardzo znaczny nadmiar Ag, aby osiągnąć prawie całkowitą redukcję $K_3[Fe(CN)_6]$ na $K_4[Fe(CN)_6]$. Natomiast od nadmiaru $K_3[Fe(CN)_6]$ procenty molowe powstającego $K_4[Fe(CN)_6]$ wynoszą tylko od kilku do kilkunastu.

Tabl. 2 wykazuje wyraźne maksimum $K_4[Fe(CN)_6]$ w roztworze dla stosunku 1 mol $K_3[Fe(CN)_6]$ na 1 gramoatom Ag, mianowicie 0,271 mola. Jest to zrozumiałe, gdyż wobec dużego nadmiaru Ag brak jest $K_3[Fe(CN)_6]$, zaś dla nadmiaru $K_3Fe(CN)_6]$ jest zamało Ag, co zgodne jest z równaniem:

$$3K_3[Fe(CN)_6] + 3Ag = Ag_3K[Fe(CN)_6] + 2K_4[Fe(CN)_6]$$

Tablica 3

Wyniki pomiarów dla stosunku 0,5 mola $K_3[Fe(CN)_6]$ na jeden gramoatom Ag i dla różnych czasów trwania. Stężenie początkowe $K_3[Fe(CN)_6]$ $C_0 = 0,2$ mol/litr

No	W roztworze		W osadzie	min.	C	K
	$K_4[Fe(CN)_6]$	$K_3[Fe(CN)_6]$	$[Fe(CN)_6]''''$			
18	0,235	0,165	0,105	150	0,0656	0,0074
20	0,215	0,140	0,109	210	0,0560	0,0061
15	0,266	0,112	0,121	270	0,0448	0,0055
16	0,331	0,0255	0,145	450	0,0102	0,0066
					przeciętna	0,0064

Pierwsze 3 kolumny powyższej tablicy odpowiadają analogicznym w tablicach poprzednich. Kolumna 4 podaje czas mieszania w minutach. Kolumna 5 stężenie (mol/litr) końcowe $K_3[Fe(CN)_6]$, obliczone na podstawie liczb kolumny 2. W kolumnie 6 podajemy stałą szybkości reakcji K, obliczoną według równania:

$$K = \frac{(lg\, C_0 - lg\, C)\, 2{,}303}{t}$$

dla reakcji jednocząsteczkowej. Jeśli z powyższych danych obliczyć K według równania dla reakcji dwucząsteczkowej, wtedy otrzymujemy wielkości, ze sobą niezgodne.

Reakcja:

$$3K_3[Fe(CN)_6] + 3Ag = Ag_3K[Fe(CN)_6] + 2K_4[Fe(CN)_6] \qquad (1)$$

byłaby sześciocząsteczkową i prawdopodobnie pierwotnym procesem jest reakcja jednocząsteczkowa w myśl równania:

$$K_3[Fe(CN)_6] + Ag = AgK_3[Fe(CN)_6] \qquad (2)$$

W dalszym ciągu atomy potasowe zostają kolejno podstawione przez atomy Ag aż do wzoru $Ag_3K[Fe(CN)_6]$. Znamiennym jest, że podług równania (2) jednemu molowi $K_3[Fe(CN)_6]$ również odpowiada jeden gramoatom srebra.

Badanie osadu.

Wszystkie powyżej podane wyniki dotyczyły badania roztworu z nad osadu Ag i utworzonego na nim $Ag_3K[Fe(CN)_6]$. Następnie przystąpiliśmy do badania samego osadu. Próby jego rozpuszczania w $Na_2S_2O_3$ i amoniaku nie dały dobrych wyników. W pierwszym przypadku, w $Na_2S_2O_3$ poza osadem $Ag_3K[Fe(CN)_6]$ rozpuszczało się częściowo Ag (na skutek obecności $K_3[Fe(CN)_6]$; w drugim zaś, tj. w NH_3, rozpuszczalność nie była całkowita. Wskutek tego wykonaliśmy całkowitą wagową analizę osadu.

Osad, zawarty na sączku, przemywaliśmy 1% $NaNO_3$, aby zapobiec peptyzacji. (Zastosowanie elektrolitu z innym katjonem, niż Na jest nie wskazane, gdyż podstawiają one łatwo Ag, jak to wynika z badań Treadwella[8]). Następnie suszyliśmy osad na sączku, spopielaliśmy sączek w dużym tyglu i prażyliśmy lekko niewielkim płomieniem (aby zapobiec tworzeniu się żelazianów). Pozostałość zalewaliśmy stężonym HNO_3; jeśli pozostawał nierozpuszczalny Fe_2O_3, to po odsączeniu rozpuszczaliśmy go w HCl i dołączaliśmy do przesączu po oddzieleniu Ag. Strącaliśmy Ag jako AgCl; później Fe za pomocą NH_4OH jako $Fe(OH)_3$; wreszcie K jako $KClO_4$.

Analiza I. Wzięto Ag 1,0788 g czyli 0,00998 gramoatomu. Z osadu otrzymano: AgCl 1,4416 g, Fe_2O_3 0,0861 g, $KClO_4$ 0,1007 g.

Analiza II. Wzięto Ag 1,0788 g czyli 0,00998 gramoatomu. Z osadu otrzymano: AgCl 1,4190 g, Fe_2O_3 0,0993 g, $KClO_4$ 0,1504 g.

Zgodności liczb kolumny pierwszej tabl. 4 z ilością użytego do reakcji srebra potwierdza zauważony wielokrotnie na innej drodze brak Ag w roztworze, gdyż wszystkie srebro odnajduje się w osadzie. Przybliżona zaś zgodność liczb kolumn 2 i 3 ze sobą potwierdza przypuszczenie, że na jeden gramo-jon $[Fe(CN)_6]''''$ przypada jeden gramojon K. Pewne odchylenia należy tłumaczyć złożonym przebiegiem reakcji, na co zwróciliśmy uwagę już wyżej.

Tablica 4

Wyniki analizy osadu podane w gramojonach i gramoatomach.

	Ag	$[Fe(CN)_6]'''$	K
Anal. I	0,01007	0,00107	0,00073
Anal. II	0,00996	0,00124	0,00108

Próby otrzymywania $Ag_3K[Fe(CN)_6]$

Najdawniejszą wzmiankę o żelazocyjanku trójsrebrowo-potasowym w literaturze znajdujemy u H. D. Treadwella[10]), który podaje, że przy strącaniu roztworów $AgNO_3$ za pomocą $K_4[Fe(CN)_6]$ otrzymuje się osady o zmiennym składzie. Wobec nadmiaru $K_4[Fe(CN)_6]$ powstaje przeważnie $Ag_3K[Fe(CN)_6]$. Dalej wspomina G. B. Bonino[11]), iż związek ten powstaje przez działanie nadmiarem $K_4[Fe(CN)_6]$ na AgCl według równania:

$$3AgCl + K_4[Fe(CN)_6] = Ag_3K[Fe(CN)_6] + 3KCl.$$

Jest to biały osad, nierozpuszczalny w wodzie. Na powietrzu powoli się rozkłada, jak również pod wpływem ciepła; z $FeCl_3$ tworzy błękit pruski. H. Reihlen i W. Zimmermann[12]) otrzymywali $Ag_3K[Fe(CN)_6]$ w drobnych bezbarwnych kryształach, działając nadmiarem cyjanosrebrzanu potasowego na siarczan żelazowy. Sposobem nieco bardziej złożonym otrzymywali $Ag_3K[Fe(CN)_6]$ E. Beutel i A. Kutzlnigg[13]). Strącali oni najpierw serowaty osad AgCN z roztworu $AgNO_3$ obliczoną ilością KCN, przemywali go wielokrotnie gorącą wodą przez dekantację, dodawali równoważną ilość rozcieńczonego roztworu $K_4[Fe(CN)_6]$, wstrząsali płyn z osadem dla większego rozdrobnienia $Ag_4[Fe(CN)_6]$ i wreszcie dolewali mieszając nadmiar nasyconego roztworu $K_4[Fe(CN)_6]$, przez co osad przechodził powoli w drobno krystaliczny.

Autorzy podają rysunek tych kryształów, widzianych pod mikroskopem. Przedstawiają one sobą blaszki równoległoboczne ze ściętymi ostrymi kątami.

Przeprowadziliśmy kilka prób w celu otrzymania $Ag_3K[Fe(CN)_6]$ za pomocą powyżej przytoczonych metod. W próbach tych zauważyliśmy, że obecność CH_3COOH wpływa dodatnio na powstawanie kryształów o wyżej wymienionym kształcie. Przeprowadziliśmy wobec tego nowe próby, strącając osad za pomocą CH_3COOAg. Największe kryształy otrzymywaliśmy, stosując następujące warunki: do 40 g $K_4[Fe(CN)_6]$ w 280 cm^3 wody wkraplaliśmy, mieszając mechanicznie, 0,8 g CH_3COOAg w 120 cm^3 wody i odstawialiśmy do następnego dnia. Czas potrzebny do utworzenia kryształów jest jednakże wystarczający do powstania pewnej ilości $Fe(OH)_3$, który według F. Habera[12]) wytwarza się z roztworu $K_4[Fe(CN)_6]$ pod wpływem tlenu z powietrza. Zanieczyszczenia $Fe(OH)_3$ mimo prób nie dało się usunąć; nie mogąc więc otrzymać substancji czystej jednorodnej, analizowaliśmy produkt, powstający bezpośrednio po strąceniu, bez krystalizowania. Osad wprowadziliśmy na szklany sączek, wymywaliśmy kilkakrotnie 50% i 96% alkoholem, suszyliśmy w eksykatorze próżniowym nad H_2SO_4 i analizowaliśmy jak poprzednio (str. 653).

Analiza I. Z 0,3948 g otrzymano: AgCl — 0,2956 g, Fe_2O_3 — 0,0572 g, $KClO_4$ — 0,0978 g.
Analiza II. Z 0,4431 g otrzymano: AgCl — 0,3303 g, Fe_2O_3 — 0,0616 g, $KClO_4$ — 0,1054 g.

Tablica 5

Wyniki analizy otrzymanego $Ag_3K[Fe(CN)_6]$

	Ag	Fe	K
Obl. teoret. ze wzoru $Ag_3K[Fe(CN)_6]$ . .	56,84%	9,718%	6,805%
Anal. I	55,94%	10,06%	6,95%
Anal. II	56,11%	9,71%	6,87%

E. Beutel i A. Kutzlnigg[13]) przeprowadzali analizę otrzymywanych przez siebie kryształów jedynie na drodze elektrolitycznej, znajdując 55,32% Ag. Błąd tłumaczyli częściowym rozkładem w czasie suszenia osadu. Błędu tego częściowo zdołaliśmy uniknąć, susząc substancję w normalnej temperaturze.

Streszczenie.

1. Zbadaliśmy działanie roztworu m/5 $K_3[Fe(CN)_6]$ na Ag w różnych warunkach; analizując roztwór z nad osadu obliczaliśmy stąd jego skład.

2. Stwierdziliśmy, że w osadzie stosunek K do $[Fe(CN)_6]''''$ bliski jest jedności.

3. Stwierdziliśmy, że reakcja między Ag i $K_3[Fe(CN)_6]$ zachodzi całkowicie wobec dużego nadmiaru Ag.

4. Wagowa analiza osadu potwierdziła, że w nim stosunek K do $[Fe(CN)_6]''''$ bliski jest jedności, a więc w osadzie znajduje się $Ag_3K[Fe(CN)_6]$.

5. Opracowaliśmy sposób otrzymywania $Ag_3K[Fe(CN)_6]$ i wykonaliśmy jego analizę.

Warszawa. Uniwersytet J. P.
Zakład Chemii Nieorganicznej.

Zusammenfassung.

Es wurde die Wirkung einer $^1/_5$ molaren Lösung von $K_3[Fe(CN)_6]$ auf gefälltes Silber unter verschiedenen Bedingungen untersucht, wobei die über dem Niederschlag stehende Lösung analysiert und die Zusammensetzung des Niederschlages daraus berechnet wurde. Es zeigte sich, dass im Niederschlag das Verhältnis von K zu $[Fe(CN)_6]''''$ nahe gleich eins ist. Die Reaktion verläuft vollständig nur bei einem grossen Ueberschuss von

Ag. Gewichtsanalytisch wurde bestätigt, dass das obige Verhältnis nahe gleich eins ist, dass also im Niederschlag $Ag_3K[Fe(CN)_6]$ vorhanden ist. Es wurde eine Darstellungsweise dieser Verbindung ausgearbeitet und ihre Analyse ausgeführt.

PRZYPISY.

1) J. M. Eder, J. prakt. chem. (2) **16**, 211 (1878); 2) R. Namias, Jahresber. Chem. **1894**, 205; 3) G. Mac Phail Smith, Z. anorg. Chem. **82**, 63 (1913); 4) Schönbein, Pogg. Ann. **67**, 89; 5) Lang, Z. anorg. Chem. **138**, 276 (1924); 6) S. Jimori, Z. anorg. Chem. **167**, 145 (1927); 7) K. Jabłczyński i J. Lisiecki, Roczniki Chem. **2**, 474 (1922); 8) H. D. Treadwell i D. Chervet, Helv. Chim. Acta **5**, 633 (1922); **6**, 550 (1923); C. **1923**, II, 160; C. **1923**, II, 279; 9) J. M. Kolthoff, Z. anal. Chem. **62**, 209 (1923); C. **1923**, II, 945; 10) H. D. Treadwell, Z. anorg. Chem. **71**, 225 (1911); 11) G. B. Bonino, Gazz. chim. ital. **51**, II, 261 (1921); C. **1922**, II, 845; 12) H. Reihlen i W. Zimmermann, Ann. Chem. **451**, 75 (1927); 13) E. Beutel i A. Kutzlnigg, Monatsh. **51**, 369 (1929); 14) F. Haber, Z. Elektrochem. **11**, 847 (1905).

JULIAN KAMECKI *)

Wpływ pochodzenia preparatów tlenku cynku na jego szybkość rozpuszczania się w kwasach.

L'influence du mode de préparation des échantillons d'oxyde de zinc sur leur vitesse de dissolution dans les acides.

(Otrzymano 9. XII. 1937 r.)

WSTĘP.

Tlenek cynku występuje pozornie w dwóch odmianach: „bezpostaciowej" [1]) oraz krystalicznej. Jedna odmiana od drugiej różni się w pierwszym rzędzie gęstością. Brügelman [2]) znalazł dla preparatów ZnO, otrzymanego przez prażenie azotanu, gęstość równą 5,78 g/cm^3, Fischhändler dla ZnO z wodorotlenku gęstość 5,38, szczawian cynku prażony dał ZnO o gęstości 5,41, węglan 5,48, azotan 5,49 [3]). Hüttig podaje gęstość od 5,05 do 5,84 [4]). Z dalszych różnic należy wymienić różne zdolności adsorpcyjne, katalityczne [5]), różną szybkość rozpuszczania się w ługu [6]) itd.

Pomimo tych różnic badania rentgenograficzne Hedvalla [7]), wykonane zarówno na preparatach ZnO „bezpostaciowego", jak i na krystalicznych pochodzenia naturalnego (cynkit) oraz sztucznego (przez prażenie soli), dały jednakowe obrazy interferencyjne dla wszystkich próbek. Podobne wyniki dały prace Hüttiga [5]). Z tego wynika, że istnieje tylko jedna modyfikacja — tlenek cynku krystaliczny heksagonalny o strukturze podanej przez Bragga [8]). Nowsze badania tego uczonego [9]) wykazały (przy pomocy uginania się elektronów) istnienie i drugiej odmiany krystalicznej — sześciennej, lecz spostrzeżone to zostało tylko w pewnym dosyć specjalnym przypadku. (ZnO z utlenienia stopionego cynku).

Sprzeczność między wynikami analizy rentgenograficznej a innymi własnościami preparatów ZnO, różniących się pochodzeniem, mogą rozstrzygnąć poglądy Hedvalla [10]) i Hüttiga [11]), tyczące się tzw. stanów pośrednich, zwłaszcza zaś wysunięta przez tego „pamięć materii" *(Gedächtnis der Materie)*. Mianowicie, jeżeli ogrzewamy lub oziębiamy substancję, która przy tym zmienia swój ustrój, czy to przechodząc w odmianę allotropową (np. $S_{romb.}$) $S_{jednosk.}$—[12]), czy ulegając rozkładowi (aktywne tlenki Hüttiga), to przemiana nie odbywa się raptownie w całej masie, lecz poprzez stany pośrednie, podczas których zachodzą zmiany

*) Część doświadczalna wspólnie z Juliuszem Dobrowolskim.

rozdrobnienia, uporządkowania drobin, ilości oraz rozłożenia zaburzeń i luk w siatce krystalicznej. Stan ten wiąże się z większą aktywnością chemiczną, silniejszymi własnościami katalitycznymi, adsorpcyjnymi itd.

Tego rodzaju zjawiska występują również podczas przeprowadzania związków cynku w ZnO. Siatki tlenku cynku posiadają wtedy zależnie od wyjściowego związku Zn, od czasu ogrzewania i temperatury budowę mniej lub więcej zaburzoną oraz ułożenie fragmentów siatki, odpowiadające siatce krystalicznej pierwotnego związku. To też preparaty tlenku cynku winny wykazywać zwiększoną zdolność do przechodzenia z powrotem w związek, z którego powstały, niż w inne połączenia. Jeżeli prażenie przeprowadzamy w dostatecznie wysokiej temperaturze i przez długi okres czasu, to różnice między różnymi preparatami w miarę rośnięcia i wykształcania się kryształów będą oczywiście zanikać.

Gruntownych badań w tym względzie dokonał Hüttig z współpracownikami [11]). Między innymi badaniami zajmował się i szybkością rozpuszczania się różnych preparatów ZnO w ługu [6]). Kinetykę rozpuszczania się tlenku cynku w kwasach badano tylko dla H_2SO_4 od 0,05 n do 7,0 n [13]).

Wobec zatem braku danych w dostępnej mi literaturze, tyczących się rozpuszczania różnych pochodzeniem preparatów tlenku cynku w różnych kwasach, przeprowadziliśmy badania poniższe.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.

Do badań zastosowaliśmy preparaty tlenku cynku, otrzymane przez prażenie w piecu elektrycznym siarczanu (Zincum sulfuricum pro analysi, E. Merck, Darmstadt), octanu (Zincum aceticum D. A. B. 6, E. Merck) oraz azotanu cynku, sporządzonego przez rozpuszczenie tlenku cynku (Zincum oxydatum pro analysi, E. Merck) w kwasie azotowym pro analysi c. w. 1,4 i następnie przekrystalizowanego. Prażenie powyższych preparatów wykonaliśmy w jednakowy sposób, który by zapewniał całkowity rozkład danych soli na tlenek i lotną resztę. Polegało to na ogrzewaniu soli 0,5 godz. w 200°, 0,5 godz. w 300°, następnie 0,5 godz. w 700°, 1 godz. w 750° i 1 godz. w 1000°.

Otrzymany w ten sposób ZnO po ostygnięciu w eksikatorze był ucierany w moździerzyku agatowym i celem wyeliminowania, przynajmniej do pewnego stopnia, wpływu wielkości ziarna oraz celem ujednostajnienia proszku przesiany przez sitko miedziane (10000 oczek/cm^2, bok otworu 0,06 mm).

Do pomiarów szybkości rozpuszczania użyliśmy kwasów azotowego, siarkowego i octowego o stężeniu 0,1 n; były to wszystko preparaty E. Mercka pro analysi. Szybkość rozpuszczania się mierzyliśmy notując zmiany przewodnictwa 70 cm^3 danego kwasu, wlanego do naczyńka do mierzenia przewodnictwa o kształcie szerokiej probówki i zadanego odważoną ilością ZnO.

Naczyńko umieszczaliśmy w termostacie o $t = 20 \pm 0{,}03^0$. Do mieszania roztworu służyło mieszadełko szklane, poruszane motorkiem elektrycznym z stałą szybkością 260 obr./min. Do pomiarów odważano każdorazowo tę samą ilość preparatu ZnO, wynoszącą możliwie blisko 0,1424 g, gdyż ta ilość zobojętniała 35 cm^3 0,1 n kwasu czyli dokładnie połowę ilości kwasu, użytego do roztwarzania. Z chwilą wsypania proszku do kwasu puszczano w ruch stoper i w odstępach czasu podanych w tablicach odczytywano przewodnictwa roztworu. Do pomiaru przewodnictwa służył przyrząd do mierzenia przewodnictwa prądem zmiennym z sieci oświetleniowej (220 V, 50 okres. (sek.), dostarczony przez firmę Gebr. Ruhstrat w Getyndze. Bliższy opis zasady tego drzyrządu podają J a n d e r i P f u n d t[14]). Ważną dla naszych celów zaletą tego urządzenia jest zastąpienie telefonu specjalnym galwanometrem o stosunkowo znacznej czułości (8,3 . 10^{-6} Amp/ /godz.). Galwanometr ten umożliwia wygodne pomiary przewodnictwa nie tylko zwykle stosowaną metodą minimum natężenia dźwięku (w tym przypadku minimum wychylenia wskazówki galwanometru, przy czym 0 podziałki znajduje się w środku skali), lecz również przez obserwację wychylenia wskazówki galwanometru, proporcjonalnego do zmian przewodnictwa. Ta druga możliwość pozwala przeprowadzać pomiary szybko zmieniających się przewodnictw, co dla pierwszej jest niemożliwe.

Zestawione w tablicach wyniki przedstawiają średnie dane z przynajmniej dwóch serii pomiarów. Tablica 1 *a* i *b* zawiera wyniki pomiarów przewodnictwa, odnoszące się do szybkości rozpuszczania ZnO z azotanu w 0,1 n HNO_3, 0,1 n H_2SO_4 i 0,1 n CH_3COOH; tabl. 2 *a* i *b* odnosi się do ZnO z siarczanu, a tabl. 3 *a* i *b* do ZnO z octanu.

Pierwsza kolumna tablic podaje czas, w którym odczytywano wartości przewodnictwa. Kolumna druga, ewentualnie i trzecia z napisem λ zawiera przewodnictwo właściwe kwasów zadanych ZnO w om^{-} . cm^{-1}. Przewodnictwo kwasów HNO_3, H_2SO_4 i CH_3COOH (wszystkie 0,1 n), zostało wyznaczone z wielu pomiarów, których średnia została przyjęta jako obowiązująca dla wszystkich pomiarów.

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

ZnO z $Zn(NO_3)_2$

Rozczynnik	HNO_3	H_2SO_4
Czas w sek.	λ	λ
0	0,03363	0,02255
15	0,03079	0,01967
30	0,02884	0,01786
45	0,02728	0,01650
60	0,02618	0,01564
90	0,02466	0,01449
120	0,02357	0,01391
150	0,02284	0,01363
180	0,02241	0,01344
210	—	0,01336
240	0,02185	0,01328
300	0,02154	0,01317
360	0,02138	0,01309
420	0,02123	—
480	0,02114	—
540	0,02108	—
600	0,02101	—

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

ZnO z $Zn(NO_3)_2$

Rozczynnik	CH_3COOH
Czas w min.	λ
0	0,000463
0,50	0,00031
1	0,00045
2	0,00055
3	0,00064
4	0,00072
5	0,00080
10	0,00109
20	0,00146
40	0,00192
60	0,00216
80	0,00232
100	0,00241
120	0,00247
140	0,00252
150	0,00251

Tablica 2a.
ZnO z $ZnSO_4$

Rozczynnik	HNO_3	H_2SO_4
Czas w sek.	λ	λ
0	0,03363	0,02255
15	0,02797	0,01670
30	0,02422	0,01539
45	0,02261	0,01362
60	0,02194	0,01337
90	0,02145	0,01319
120	0,02126	0,01308
150	00,2115	0,01303
180	0,02109	0,01301
210	0,02104	0,01297
240	0,02099	0,01295
300	0,02095	—

Tablica 2b.
ZnO z $ZnSO_4$

Rozczynnik	CH_3COOH
Czas w min.	λ
0	0,000463
0,25	0,00041
0,30	0,00052
0,45	0,00063
1	0,00072
2	0,00105
4	0,00150
6	0,00180
8	0,00202
10	0,00215
12	0,00226
14	0,00232
16	0,00239
18	0,00243
20	0,00246
22	0,00248
24	0,00250
26	0,00251
28	0,00252
30	0,00254
32	0,00255

Tablica 3a.
ZnO z $Zn(CH_3COO)_2$

Rozczynnik	HNO_3	H_2SO_4
Czas w sek.	λ	λ
0	0,03363	0,02255
15	0,02723	0,01590
30	0,02378	0,01445
45	0,02284	0,01381
60	0,02176	0,01346
90	0,02134	0,01304
120	0,02106	0,01295
150	0,02103	0,01292
180	0,02100	0,01290
210	0,02096	—
240	0,02093	0,01289
300	—	0,01288

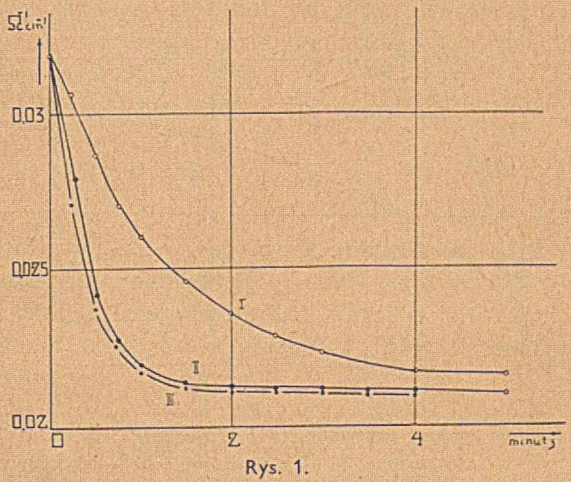
Tablica 3b.
ZnO z $Zn(CH_3COO)_2$

Rozczynnik	CH_3COOH
Czas w min.	λ
0	0,000463
0,25	0,00047
0,30	0,00068
0,45	0,00087
1	0,00098
2	0,00142
3	0,00164
4	0,00183
5	0,00196
6	0,00207
8	0,00222
10	0,00235
12	0,00244
14	0,00248
16	0,00252
18	0,00254
20	0,00256
22	0,00258
24	0,00259
26	0,00260

Omówienie wyników pomiarów.

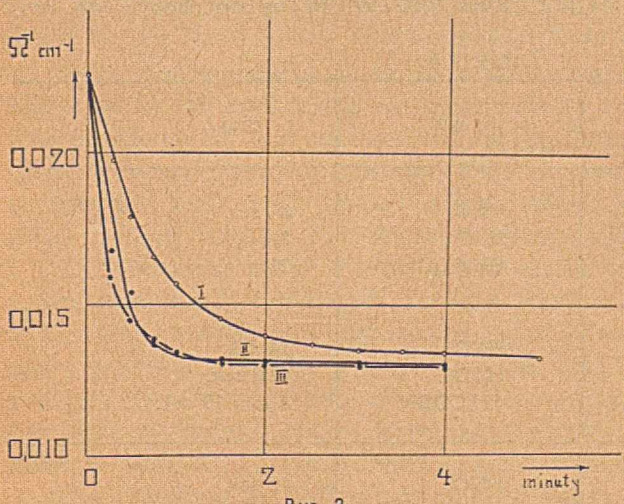
Dla ułatwienia porównania wyników zostały podane wykresy (Rys. 1, 2 i 3).

Przewodnictwo kwasów NHO_3 i H_2SO_4 w miarę rozpuszczania się ZnO (zobojętniania), a więc w miarę zastępowania ruchliwych jonów wodorowych przez o wiele powolniejsze Zn^{++}, musi maleć. Przeciwnie rzecz się ma z kwasem octowym, który wskutek słabej dysocjacji posiada niewielkie przewodnictwo. W miarę rozpuszczania się ZnO powstaje octan cynku, który podobnie jak większość soli jest stosunkowo znacznie zdysocjowany; zatem przewodnictwo roztworu jako całości rośnie. Wzrost ten następuje jednak dopiero w chwili przekroczenia pewnej, zresztą niewielkiej koncentracji octanu. Początkowo bowiem powstająca sól cofa dysocjację słabego kwasu octowego, przewodnictwo maleje i dopiero w miarę dalszego wzrostu koncentracji soli przewodnictwo, pochodzące już od jonów soli, rośnie (cytat 14, str. 57).



Rys. 1.

Krzywe zmiany przewodnictwa roztworów HNO_3. I dla ZnO z azotanu, II — z siarczanu i III — z octanu.

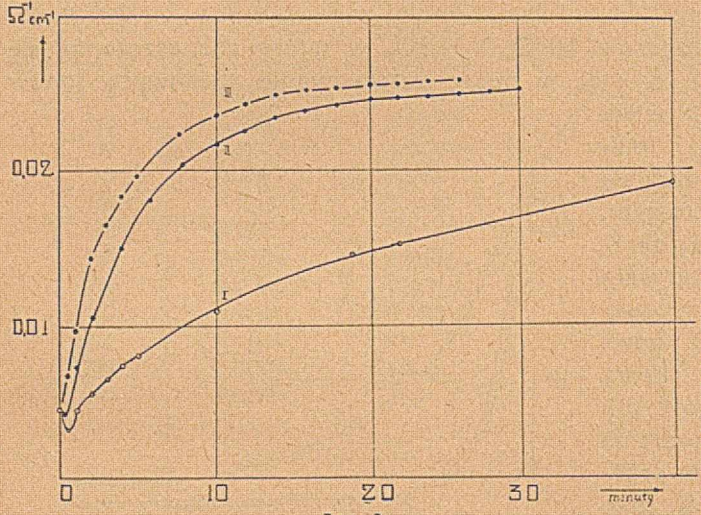


Rys. 2.

Krzywe zmiany przewodnictwa roztworów H_2SO_4. I dla ZnO z azotanu, II — z siarczanu i III — z octanu.

Szybkość rozpuszczania się ZnO zależy przede wszystkim od rodzaju kwasu, a następnie od pochodzenia preparatu. Co do pierwszego, to wybitne różnice występują zwłaszcza dla HNO_3 i H_2SO_4 z jednej a CH_3COOH z drugiej strony. Jako miarę zdolności rozpuszczającej danego kwasu wydaje się najprościej przyjąć czas, w którym odważona próbka ulega całkowitemu rozpuszczeniu. Jednak w przypadkach, badanych

w tej pracy, ustalenie tego okresu napotkało na duże trudności: po pierwsze końcowe przewodnictwo roztworów leży na krzywej, zbliżającej się bardzo powoli do osi czasów, co powiększa błąd odczytania, po drugie mniejsza lub większa (zawsze oczywiście niewielka) część wsypanego proszku utrzymuje się na powierzchni cieczy, ulegając tylko powoli resorpcji. Z tego powodu jako miarę działania kwasu przyjąłem czas, potrzebny do rozpuszczenia połowy wsypywanych próbek ZnO (zatem do rozpuszczenia 0,0712 g ZnO). W osobnym doświadczeniu ustaliliśmy przewodnictwo danych kwasów z powyższym dodatkiem ZnO (70 cm³ 0,1 n kwasu + 0,0712 g ZnO) po całkowitym jego rozpuszczeniu. Przewodnictwo to nie zależało w granicach błędu od pochodzenia preparatu tlenku cynku, co było zarazem sprawdzianem czystości preparatów, i wynosiło w $t = 20^0$ dla HNO_3 0,02835 om^{-1} cm^{-1}, dla K_2SO_4 0,01765 i CH_3COOH 0,00152. Czas potrzebny do roz-



Rys. 3.
Krzywe zmiany przewodnictwa roztworów CH_3COOH. I dla ZnO z azotanu, II — z siarczanu i III — z octanu.

Tablica 4.

ZnO	kwas	czas
z $Zn(NO_3)_2$	HNO_3	34 sek.
	H_2SO_4	33 ,,
	CH_3COOH	22 min.
z $ZnSO_4$	HNO_3	14 sek.
	H_2SO_4	12,5 sek.
	CH_3COOH	4 min 10 sek.
z $Zn(CH_3COO)_2$	HNO_3	12 sek.
	H_2SO_4	11 ,,
	CH_3COOH	2 min. 20 sek.

puszczenia się tej ilości tlenku w czasie wykonywania właściwych pomiarów znaleziono graficznie na wykresach. Czasy te zestawiłem w tabl. 4.

Jeżeli teraz porównamy czasy rozpuszczania się jednego i tego samego preparatu w kwasie azotowym, siarkowym i octowym, to wbrew przypuszczeniu, które nasuwa się w pierwszej chwili, że szybkość rozpuszczania się będzie przede wszystkim zależała od mocy kwasu, najszybciej rozpuszcza badane preparaty kwas siarkowy, następnie dopiero azotowy. Pozostaje to w zgodzie z hipotezą Noyesa i Whitneya[15]), że szybkość rozpuszczania się ciała stałego w cieczy da się wyrazić wzorem

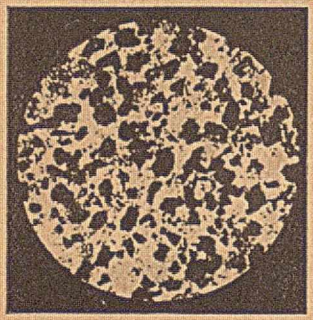
$$\frac{dx}{dt} = P\,\frac{D}{\Delta}\,(a - x)$$

gdzie P oznacza wielkość powierzchni granicznej ciecz/ciało stałe, D spółczynnik dyfuzji, a Δ grubość warstwy rozdzielającej ciało stałe od jednorodnego roztworu. Stałość Δ można osiągnąć przez szybkie mieszanie. Jeżeli jeszcze dobierzemy stałe P, to szybkość rozpuszczania się będzie zależała od spółczynnika dyfuzji.

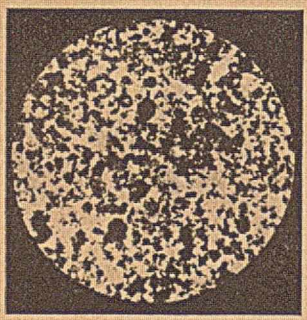
Dla celów porównawczych można stosunek spółczynników dyfuzji kwasów zastąpić w przybliżeniu stosunkiem ruchliwości anionów[16]), gdyż ruchliwość kationu, tj. jonu wodorowego, jest jednakowa dla wszystkich kwasów i o wiele większa od ruchliwości anionów. Ruchliwość NO_3^- w 18° wynosi 62,3, 1/2 SO_4^{--} — 68,6 i CH_3COO^- — 35. Jakościowo zatem czas rozpuszczalności odpowiada ruchliwości anionów. Zgodnie też z największą ruchliwością 1/2 SO_4^{--} kwas siarkowy rozpuszcza najszybciej badane preparaty ZnO. Jon kwasu octowego posiada ruchliwość najmniejszą, stąd też i czas rozpuszczania przez niego ZnO jest najdłuższy, tym bardziej, że ma tutaj także wpływ bardzo mała dysocjacja tego kwasu.

Jeżeli porównamy czas rozpuszczania tego samego preparatu przez różne kwasy, to zobaczymy, że kwas octowy rozpuszcza ZnO z azotanu w przybliżeniu 39 razy wolniej, niż HNO_3, natomiast preparat z octanu tylko 12 razy. Podobne stosunki, chociaż mniej wyraźne, zachodzą dla preparatów ZnO z siarczanu i octanu wobec kwasu octowego i siarkowego. Jednak analiza mikroskopowa oraz załączone fotografie (rys. 4, 5 i 6) pokazują, że powyższe preparaty, pomimo jednakowej obróbki i przygotowania, wykazywały znaczne różnice. ZnO z azotanu (rys. 4) wykazywał największe i najbardziej jednorodne kryształy, tlenek z siarczanu posiadał ziarenka o wiele mniejsze (rys. 5), a ZnO z octanu najmniejsze (rys. 6) oraz tworzył agregaty, wyglądające na pozór jednolicie i dopiero w świetle spolaryzowanym (nikole skrzyżowane) wykazujące złożoną budowę z kilku drobniejszych kryształków, zazębiających się o siebie. Zbijanie się ZnO z octanu w agregaty było już zresztą widoczne makroskopowo w przeciwieństwie do tlenku z azotanu, który tworzył luźny proszek.

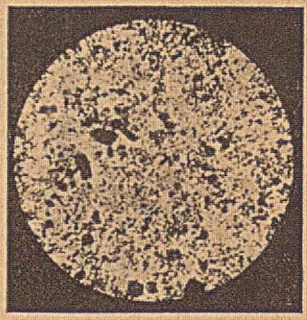
Te znaczne różnice w wielkości ziaren nie pozwalają na tłumaczenie wspomnianych stosunków czasu rozpuszczania tylko teorią Hüttiga, gdyż, przynajmniej jakościowo, można stosunki czasu rozpuszczania wytłumaczyć właśnie różnicami wielkości ziaren, bez pomocy teorii Hüttiga.



Rys. 4. ZnO z azotanu. Pow. × 40.



Rys. 5. ZnO z siarczanu. Pow. × 40.



Rys. 6. ZnO z octanu. Pow. × 40.

„Pamięć materii" dla badanych preparatów (prażenie do całkowitego rozkładu soli cynku na ZnO i lotną resztę) polegałaby na powstawaniu z azotanu dużych i jednorodnych kryształków, z siarczanu już o wiele mniejszych, a z octanu najmniejszych, łatwo zbijających się w grudki, zatem o powierzchni obfitującej w luki i zazębienia.

Na tym miejscu składam serdeczne podziękowania p. prof. dr Tadeuszowi Estreicherowi, dyrektorowi I. Zakładu Chem. U. J., za umożliwienie wykonania pracy, życzliwe ustosunkowanie się do niej i cenne wskazówki.

Również bardzo dziękuję p. dr Ludwikowi Chrobakowi, doc. U. J. za uwagi, tyczące się dyskusji wyników.

Streszczenie.

1. Otrzymano trzy preparaty tlenku cynku przez prażenie w jednakowych warunkach azotanu, siarczanu i octanu cynku.

2. Zmierzono szybkość rozpuszczania się tych preparatów w kwasach 0,1 n azotowym, siarkowym i octowym. Szybkość rozpuszczania się okazała się zależną zarówno od rodzaju kwasu, jak i preparatu.

3. Jako miarę działania kwasu przyjęto czas, potrzebny do rozpuszczenia połowy wsypywanych do kwasu porcji. Wzajemne stosunki

czasów, potrzebnych do rozpuszczenia, okazały się na ogół zgodne z hipotezą Hüttiga tyczącą „pamięci materii", jakkolwiek do ich wytłumaczenia wystarczają różnice, występujące w wielkościach ziaren danych preparatów.

4. Teoria dyfuzyjna reakcji heterogenicznych ujmuje dobrze, przynajmniej jakościowo, opisane zjawiska.

Summary.

1. Three kinds of zinc oxide (ZnO) have been obtained by heating $Zn(NO_3)_2$, $ZnSO_4$ and $Zn(CH_3COO)_2$ under the same conditions.

2. The rate of dissolution of the samples obtained has been measured in 0,1 n nitric, sulphuric and acetic acids and depends on the kind of the acid and the origin of the oxide.

3. The time necessary to dissolve half of the sample has been taken as a measure of the rate of the dissolution process. The proportions of these times for the oxides originating from different substances are in agreement with Hüttig's theory of „memory of matter", although the differences in size of the zinc oxide particles obtained from different salts seem to give a sufficient explanation.

4. The diffusion theory of heterogenous reactions gives account, at least qualitative, of the relations observed.

I. Zakład Chemiczny Uniw. Jag.
Kraków.

PRZYPISY.

1) Gmelins Hdb. d. anorg. Chem., 8. Aufl., Zink, str. 125; 2) Brügelman, Wied. Ann. **4**, 283 (1878); Z. anal. Chem. **19**, 283 (1880); 3) Fischhändler, Diss., Bern, 1911; Gmelins Hdb. l. c., str. 128; 4) Hüttig i Toischer, Z. anorg. Chem. **207**, 279 (1932); 5) Hüttig, Kolloid Beih. **39**, 277 (1934); 6) Hüttig i Steiner, Z. anorg. Chem. **199**, 149 (1931); 7) Hedvall, Ark. kem. Min. **8**, 1 (1921); Z. anorg. Ch. **120**, 335 (1922); 8) Bragg, Phil. Mag. **39**, 647 (1920); 9) Bragg i Darbyshire, Trans. Faraday Soc. **28**, 522 (1932); 10) Hedvall i współpracownicy, Z. anorg. Chem. **197**, 399 (1931); Hedvall, Angew. Chem. **49**, 875 (1936); 11) Hüttig, Mon. f. Chem. **69**, 42 (1936) — zestawienie prac nad tlenkami aktywnymi; 12) Hedvall, Floberg i Pålsson, Z. phys. Chem. A. **169**, 75 (1934); 13) Kresstownikow i Dawydowskaja, Chem. Zentr. **1937**, II, 1128; 14) Jander i Pfundt, Leitfähigkeitstitrationen u. Leitfähigkeitsmessungen, II. Aufl., Stuttgart 1934, str. 33; 15) Zawidzki, Kinetyka chemiczna, Warszawa 1931, str. 219; 16. Brunner, Z. physik. Chem. **47**, 75 (1904).

ERRATA.

W pracy B. Kamieńskiego pod tyt.: „Świat ukrytych potencjałów elektrochemicznych" wydrukowanej w zeszycie 9, t. **17** Roczników Chemii:

str.:	*wiersz:*	*zamiast:*	*winno być:*
525	ostatni	$\frac{A}{(\varepsilon-1)^{1}/_{3}(\varepsilon+2)^{5}/_{3}}\ \partial\varepsilon=6\pi\bar{e}\mu\partial n,$	$\frac{A}{(\varepsilon-1)^{1}/_{3}(\varepsilon+2)^{5}/_{3}}\ \partial\varepsilon=2\pi\bar{e}\mu\partial n.$

Wydawnictwa Polskiego Towarzystwa Chemicznego

Ceny wydawnictw zniżone!

CZASOPISMA:

ROCZNIKI CHEMII — miesięcznik.
Prenumerata roczna zł 22.50; cena zeszytu pojedyńczego zł 2.50.

ROCZNIKI CHEMII. Tomy I—XV (1921—1935), po 9 zeszytów rocznie. Pojedyńcze tomy: I—V po 3 zł, VI—X po 5 zł, XI—XV po 8 zł, Komplet t. I—XV — — 70 zł (bez oprawy). Oprawa — po 4 zł za tom.

PRZEMYSŁ CHEMICZNY — miesięcznik.
Prenumerata roczna zł 36.—; półrocznie zł 20.—

WYDAWNICTWA KSIĄŻKOWE:

JAN ZAWIDZKI †, *Kinetyka Chemiczna*, wyd. Komitetu Uczczenia pamięci prof. J. Zawidzkiego, Warszawa, 1931, str. VIII+254 . . zł 1.50

STANISŁAW PLEŚNIEWICZ, *Klasyfikacja pierwiastków chemicznych w świetle rozwoju nauki o pierwiastkach*, Warszawa 1931, str. 168. . . . . zł 2.00

STEFAN OTOLSKI, *Związki inozytofosforowe*, Warszawa 1931, str. 82 . . zł 1.00

ANTONI KORCZYŃSKI †, *Preparatyka organiczna*. Metody utleniania i dehydrogenacji w chemii organicznej. Poznań 1930, str. XXIV+173 zł 4.—

ADOLF LEPAPE, *Nieciągłość i jedność materii*. Obecny stan nauki o atomach i ich budowie. Warszawa 1922, str. 98 . . . . . zł 0.30

LUDWIK SZPERL, *Początki i rozwój analizy elementarnej*. Warszawa 1931, str. 14 . . . . . zł 0.15

JAN ZAWIDZKI †, Instrukcja dla piszących referaty z prac chemicznych. Warszawa 1923, str. 8 . . . . . zł 0.10

* * * Unia Międz. Chemii Czystej i Stosowanej. I. Symbole fizyczno-chemiczne. II. Skróty bibliograficzne. Warszawa 1920, str. 20 . . . . . zł 0.10

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).

SKARBNIK POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO UPRASZA PP. CZŁONKÓW TOWARZYSTWA O UREGULOWANIE ZALEGŁYCH SKŁADEK CZŁONKOWSKICH

ROCZNIKI CHEMII

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

ROCZNIK 1937

TOM XVII

WARSZAWA 1937

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

TREŚĆ

A. Sprawozdania z posiedzeń Polskiego Towarzystwa Chemicznego.

Str.

1. Sprawozdania z posiedzeń Zarządu Głównego Towarzystwa I
2. Sprawozdania z Walnych Zgromadzeń Towarzystwa . . . . . III, XI
3. Sprawozdanie kasowe V
4. Sprawozdania z posiedzeń naukowych Towarzystwa II
5. Sprawozdanie z działalności Oddziału Krakowsko-Śląskiego VI
6. Sprawozdanie z działalności Oddziału Lwowskiego VI
7. Sprawozdanie z działalności Oddziału Łódzkiego VIII
8. Sprawozdanie z działalności Oddziału Poznańskiego IX
9. Sprawozdanie z działalności Oddziału Wileńskiego IX

Artykuły biograficzne.

Suszko J. Dzieło V. Grignarda i jego owoce 43
Urbański T. Henry Le Chatelier (1850—1936), twórca teorii wybuchu 53

B. Prace.

— **Adamanis F.**, patrz **Hrynakowski K.** 132
932. **Basiński A.** W sprawie teorii adsorpcyjnej rozpuszczania 567
933. **Basiński A.** i **Sawicka J.** O trwałości hydrozoli haloidków srebra 605
— **Benis L.**, patrz **Kamieński B.** 89
— **Berkan Z.**, patrz **Miłobędzki T.** 620
— **Blenderówna E.**, patrz **Lampe W.** 216
— **Bluman A.**, patrz **Lampe W.** 216
934. **Bobrański B.** i **Kochańska L.** O 2',3'-pirydo-5,6-kumarynie 30
— **Całus H.**, patrz **Swiętosławski W.** 444
935. **Centnerszwer M.** i **Świerczewska M.** Obniżenie temperatur wrzenia przez substancje nielotne w układach trójskładnikowych. I. Wpływ chlorku potasu na temperaturę wrzenia wodnych roztworów chlorku wapnia 642
— **Cholewicki A.**, patrz **Jabłczyński K.** 387
— **Chowieńczyk T.**, patrz **Józefowicz E.** 314
936. **Chrząszczewska A.** i **Dobrowolski C.** Przyczynek do chemii chloryloamin. I. Kwas *p*-azobenzenosulfonowy i jego pewne pochodne 411
— **Ciołek S.**, patrz **Jabłczyński K.** 196
937. **Czerski L.** Rola dyfuzji w utlenianiu miedzi i żelaza 436
— **Dobrowolski C.**, patrz **Chrząszczewska A.** 411
938. **Dorabialska A.** Zagadnienia i metody nowoczesnej alchemii. Nowe zdobycze nauki o promieniotwórczości 455
— **Dunicz B. L.**, patrz **Kemula W.** 36
939. **Dupont G.**, **Sławiński K.** i **Zacharewicz W.** O pyrolizie selenku myrtenylu 154
— **Dyduszyński A.**, patrz **Kemula W.** 423
940. **Dziewoński K.**, **Sternbach L.** i **Strauchen A.** O reakcjach cyklizacyjnych β-naftylaminy z tiomocznikiem 1
941. **Dziewoński K.** i **Sternbach L.** Studia nad pyrenem. I. 101

Str.

942. **Glixelli S.** i **Krokowski T.** O krzemianie czterometyloamonowym 309
— **Grabowska C.**, patrz **Iwanowski W.** 398
— **Grosman A. I.**, patrz **Lachs H.** 327
— **Groyecka J.**, patrz **Jabłczyńska-Jędrzejewska H.** 392
943. **Hłasko M.** O różnicach pomiędzy analogicznymi współczynnikami przewodnictwa najsilniejszych elektrolitów w tych samych rozpuszczalnikach 11
944. **Hrynakowski K.** i **Adamanis F.** Równowaga stanów ciekło-stałych w układach trójskładnikowych związków organicznych. XV. Układ: mocznik—uretan—fanacetyna 132
945. **Hrynakowski K.** i **Smoczkiewiczowa A.** Zastosowanie analizy termicznej do oznaczania efektów cieplnych w układach dwu- i trójskładnikowych. I. Pomiary ciepła właściwego substancyj ciekłych i stałych 140
946. **Hrynakowski K.** i **Smoczkiewiczowa A.** Zastosowanie analizy termicznej do oznaczania efektów cieplnych w układach dwu- i trójskładnikowych. II. Pomiary ciepła topnienia substancyj stałych 165
947. **Hrynakowski K.** i **Smoczkiewiczowa A.** Zastosowanie analizy termicznej do oznaczania efektów cieplnych w układach dwu- i trójskładnikowych. III. Pomiary ciepła topnienia eutektoidów 181
948. **Hrynakowski K., Staszewski H.** i **Szmytówna M.** Współczynniki aktywności nitrobenzenu w układach dwuskładnikowych z niektórymi pochodnymi benzenu 189
949. **Hrynakowski K., Staszewski H.** i **Szulc B.** Zachowanie się *p*-anizydyny w układach dwuskładnikowych wobec pewnych fenoli 20
950. **Iwanowski W.** i **Grabowska C.** Racjonalna metoda oznaczania cukru w ziarnie, mące i cieście 398
951. **Jabłczyńska-Jędrzejewska H.** i **Groyecka J.** Przewodnictwo kwasów solnego i fosforowego bez i w obecności siarkowodoru 392
— **Jabłczyńska-Jędrzejewska H.**, patrz **Jabłczyński K.** 431
952. **Jabłczyński K.** i **Cholewicki A.** Promieniowanie ciemne podczas reakcyj chemicznych. II. 387
953. **Jabłczyński K.** i **Ciołek S.** Koagulacja koloidalnego wodzianu żelazowego przez związki rtęciowe 196
954. **Jabłczyński K.** i **Jabłczyńska-Jędrzejewska H.** Kinetyka świecenia fosforu białego 431
955. **Jacek W.** O szybkości rozpuszczania się ciał rozdrobnionych. III. 64
956. **Jacek W.** O szybkości rozpuszczania się ciał rozdrobnionych. IV. Wyznaczanie najczęściej przytrafiającej się wartości spółczynnika ξ 293
957. **Jacek W.** O szybkości rozpuszczania się ciał rozdrobnionych. V. Zastosowanie uproszczonego równania kinetycznego do wyliczenia szybkości rozpuszczania się ciał, łatwo rozpuszczalnych w wodzie 301
— **Janiszewski Z.**, patrz **Urbański T.** 349
958. **Józefowicz E.** Rozpuszczalność tlenku arsenawego w wodnych roztworach chlorków i bromków Mg, Ca, Sr i Ba 169
959. **Józefowicz E.** Najnowsze zdobycze nauki o izotopach ze szczególnym uwzględnieniem izotopów wodoru 557
960. **Józefowicz E.** i **Chowieńczyk T.** Rozpuszczalność soli kwasów tłuszczowych w rozpuszczalnikach mieszanych. I. Układ: octan baru — etanol — woda w 25° 314
961. **Kamecki J.** Wpływ niektórych gazów na potencjał miedzi w roztworach siarczanu miedziowego i kwasu siarkowego 319
962. **Kamecki J.** Wpływ pochodzenia tlenku cynku na jego szybkość rozpuszczania się w kwasach 657
963. **Kamieński B.** Świat ukrytych potencjałów elektrochemicznych 497
964. **Kamieński B.** i **Benis L.** Potencjały elektryczne na granicy faz w procesie flotacji 89
965. **Karczewski K.** Napięcie elektryczne na granicy dwu ciekłych faz. VI. 9
966. **Karczewski K.** Napięcie elektryczne na granicy dwu ciekłych faz. VII. 61

Str.

967. **Kemula W.** Działanie promieni ultrafioletowych na węglowodory szeregu metanowego. II. Uniwersalna aparatura do badań gazowych reakcyj fotochemicznych . . 175
968. **Kemula W. i Dunicz B. L.** Widma absorpcyjne pewnych produktów uwodornienia naftalenu 36
969. **Kemula W. i Dyduszyński A.** Fotochemiczne przemiany metanu, etanu, propanu i *n*-butanu. III. 423
— **Kochańska L.**, patrz **Bobrański B.** 30
970. **Kolitowska J. H.** O otrzymywaniu kwasu podfosforowego z P_2J_4 i PJ_3 616
— **Kolitowska J. H.**, patrz **Miłobędzki T.** 620
— **Krokowski T.**, patrz **Glixelli S.** 309
971. **Krzyżański S.** O żelazinach potasu. 146
972. **Kuczyński H.** O produktach bromowania dwu-*p*-toluidydu kwasu *d*-winowego 186
973. **Lachs H. i Grosman A. I.** Lepkość miedziowo-amoniakalnych roztworów celulozy 327
974. **Lachs H. i Minków I.** Napięcie powierzchniowe wody ciężkiej 363
975. **Lampe W., Blenderówna E. i Bluman A.** Studia do syntezy dwucynamoilo- (α,β) etanu 216
976. **Lampe W. i Pohoska J.** Synteza dwu-(piperonylo-akryloilo)-α,β-etanu 233
977. **Małachowski R.** O kondensacji bezwodnika dwuacetylowinowego z aminami aromatycznymi 33
978. **Michalski E.** Nowa elektrometryczna metoda miareczkowania związków rtęciawych 83
979. **Michalski E.** Elektrometryczna metoda miareczkowania związków rtęciawych obok rtęciowych 578
980. **Miłobędzki T.** Genealogia fosforu i jego związków 239
981. **Miłobędzki T., Kolitowska J. H. i Berkan Z.** O otrzymywaniu kwasu podf sforowego z fosforu czerwonego 620
— **Minków I.**, patrz **Lachs H.** 363
— **Pająk J.**, patrz **Tychowski A.** 383
982. **Piekielny W.** Utlenianie pary siarki pod niskimi ciśnieniami 367
— **Pieszczek S.**, patrz **Świętosławski W.** 209
983. **Płażek E.** O budowie produktów sulfonowania 3-aminopirydyny i 3-oksypirydyny 97
— **Pohoska J.**, patrz **Lampe W.** 233
— **Pomorski J.**, patrz **Świętosławski W.** 254
— **Pomorski J.**, patrz **Świętosławski W.** 262
— **Ramotowski E.**, patrz **Świętosławski W.** 201
984. **Rogoziński F.**, Przyczynki do oznaczania magnezu 594
985. **Rogoziński F.** O oznaczaniu wagowym chlorofilu 598
— **Rosiński M.**, pat z **Świętosławski W.** 444
— **Sawicka J.**, patrz **Basiński A.** 605
— **Sławiński K.**, patrz **Dupont G.** 154
— **Słoń M.**, patrz **Urbański T.** 161
986. **Smith E. R. i Wojciechowski M.** Zależność temperatury wrzenia mieszaniny diaksanu i wody od ich zawartości w układzie 125
— **Smith E. R.**, patrz **Wojciechowski M.** 118
— **Smoczkiewiczowa A.**, patrz **Hrynakowski K.** 140
— **Smoczkiewicz wa A.**, patrz **Hrynakowski K.** 165
— **Smoczkiewiczowa A.**, patrz **Hrynakowski K.** 181
987. **Stalony-Dobrzański J.** O wodzie siarkowodorowej, jej należytym sporządzaniu, jej gęstości i szybkości rozpuszczania się siarkowodoru w wodzie 353
— **Staszewski H.**, patrz **Hrynakowski K.** 20
— **Staszewski H.**, patrz **Hrynakowski K.** 189
— **Sternbach L.**, patrz **Dziewoński K.** 1
— **Sternbach L.**, patrz **Dziewoński K.** 101

Str.

— **Strauchen A.**, patrz **Dziewoński K.** 1
988. **Suszko J. i Szych B.** O kondensacji chlorku naftalylu z estrem acetylo-octowym 111
989. **Suszko J. i Trzebniak F.** Z badań nad 1,3-dwuamino- 1, 2, 2- trójmetylocyklopentanem 105
— **Swierczewska M.**, patrz **Centnerszwer M.** 642
— **Szmytówna M.**, patrz **Hrynakowski K.** 189
— **Sznajder J.**, patrz **Sznajder L.** 649
990. **Sznajder L. i Sznajder J.** O działaniu strąconego srebra na roztwory żelazicyjanku potasu 649
— **Szulc B.**, patrz **Hrynakowski K.** 20
— **Szych B.**, patrz **Suszko J.** 111
991. **Świderski J.** Syntezy dwucynamoilo-(α, β)-etanu oraz jego *pp*-dwumetoksylowej pochodnej 226
992. **Świętosławski W.** Badania kalorymetryczne przemian długotrwałych. (W języku francuskim) 269
993. **Świętosławski W. i Pieszczek S.** O zastosowaniu metody porównawczej do badania temperatur krytycznych cieczy indywidualnych i ich mieszanin 209
994. **Świętosławski W. i Pomorski J.** Termoregulatory i termostaty stosowane do pomiarów długotrwałych przemian cieplnych 254
995. **Świętosławski W. i Pomorski J.** Urządzenia do automatycznej rejestracji w badaniach długotrwałych przemian cieplnych 262
996. **Świętosławski W. i Ramotowski E.** Badania nad wpływem rozprężania par na wydajność destylacji 201
997. **Świętosławski W., Urbański T., Całus H. i Rosiński M.** Badania kalorymetryczne przemian, zachodzących w prochach nitrocelulozowych 444
998. **Trzebiatowski W.** Precyzyjne oznaczenie stałych sieci przestrzennej diamentu i grafitu 73
— **Trzebniak F.**, patrz **Suszko J.** 105
999. **Tucholski T.** O łączeniu się tlenu z wodorem na powierzchni palladu. I 284
1000. **Tucholski T.** O łączeniu się tlenu z wodorem na powierzchni palladu. II . . . 340
1001. **Tychowski A. i Pająk J.** Porównawcze oznaczenie maltozy metodami: wagową płynem Fehlinga oraz miarowymi: Bertranda, Willstättera i Schudla oraz metodą Banga 383
1002. **Urbański T.** Widma Ramana a budowa cząsteczek 477
1003. **Urbański T.** Analiza termiczna mieszanin dwuskładnikowych, zawierających estry kwasu azotowego. V. 585
1004. **Urbański T.** O otrzymywaniu trójnitro-trójmetyloaminobenzenu 591
1005. **Urbański T. i Janiszewski Z.** O nitrowaniu celulozy i skrobi bezwodnikiem azotowym 349
1006. **Urbański T. i Słoń M.** O nitrowaniu normalnych węglowodorów parafinowych II. 161
— **Urbański T.**, patrz **Świętosławski W.** 444
1007. **Wojciechowski M. i Smith E. R.**. Temperatury wrzenia i gęstości octanów normalnych alkoholi alifatycznych 118
— **Wojciechowski M.**, patrz **Smith E. R.** 125
1008. **Zacharewicz W.** O działaniu dwutlenku selenu na nopinen 630
— **Zacharewicz W.**, patrz **Dupont G.** 154
1009. **Zawadzki J.** Współczesne poglądy na szybkość procesów chemicznych 529

C. Recenzje, bibliografia.

Książki nadesłane do redakcji 88, 603
Bibliografia prac chemicznych ogłoszonych w 1936 r. 237

ROCZNIKI CHEMII

publiés par la Société Chimique de Pologne, t. 17 (1937).

TABLE DES MATIÈRES.

A. Comptes rendus de la Société Chimique de Pologne.

Pg.

1. Comptes rendus des Séances du Conseil d'Administration I
2. Comptes rendus des Séances Générales . . . . . III, XI
3. Compte rendu du Trésorier V
4. Comptes rendus des Séances Scientifiques II
5. Comptes rendus des Séances Scientifiques. Section de Kraków et de Haute Silésie VI
6. Comptes rendus des Séances Scientifiques. Section de Lwów VI
7. Comptes rendus des Séances Scientifiques. Section de Łódź. VIII
8. Comptes rendus des Séances Scientifiques. Section de Poznań IX
9. Comptes rendus des Séances Scientifiques. Section de Wilno IX

Mémoires biographiques.

Suszko J. L'oeuvre de V. Grignard 43
Urbański T. Henry Le Chatelier — fondateur de la théorie d'explosion 53

B. Mémoires présentés à la Société Chimique.

932. **Basiński A.** Contribution à la théorie adsorbtive des phénomènes de dissolution . 567
933. **Basiński A.** et **Sawicka J.** Sur la stabilité des hydrosols des halogénures d'argent 605
934. **Bobrański B.** et **Kochańska L.** Sur la 2',3'-pyrido-5,6-coumarine 30
935. **Centnerszwer M.** et **Swierczewska M.** L'abaissement des températures d'ébullition des systèmes ternaires par les substances non volatiles 642
936. **Chrząszczewska A.** et **Dobrowolski C.** Etude sur la chimie des chloramines I. L'acide *p*-azobenzène-sulfonique et quelques-uns de ses dérivés 411
937. **Czerski L.** Le rôle de la diffusion dans les phénomènes d'oxydation du cuivre et du fer 436
938. **Dorabialska A.** Les conquêtes nouvelles dans le domaine de la radioactivité . . . 455
939. **Dupont G., Sławiński K.** et **Zacharewicz W.** Sur la pyrolyse du séléniure de myrtényle 154
940. **Dziewoński K., Sternbach L.** et **Strauchen A.** Réactions de cyclisation de la β-naphtylamine avec la thiourée 1
941. **Dziewoński K.** et **Sternbach L.** Études sur le pyrène 101
942. **Glixelli S.** et **Krokowski T.** Sur le silicate de tétraméthyl-ammonium 309
943. **Hłasko M.** Différences entre les coefficients de conductibilité des électrolytes forts dans les mêmes solvants 11
944. **Hrynakowski K.** et **Adamanis F.** L'équilibre des phases solide et liquide dans les systèmes organiques ternaires. XV. Système: urée — uréthane — phénacétine . . 132
945. **Hrynakowski K.** et **Smoczkiewiczowa A.** Mesure de la chaleur spécifique des substances liquides et solides 140
946. **Hrynakowski K.** et **Smoczkiewiczowa A.** Mesure de la chaleur de fusion des substances solides 165
947. **Hrynakowski K.** et **Smoczkiewiczowa A.** Mesure de la chaleur de fusion des eutectoïdes 181
948. **Hrynakowski K., Staszewski H.** et **Szmytówna M.** Les coefficients d'activité du nitrobenzène dans les systèmes binaires avec quelques dérivés du benzène 189

Pg.

949. **Hrynakowski K., Staszewski H.** et **Szulc B.** La *p*-anisidine comme composant des systèmes binaires contenant certains phénols 20
950. **Iwanowski W.** et **Grabowska C.** Une méthode rationelle du dosage des sucres dans le blé, la farine et la pâte 398
951. **Jabłczyńska-Jędrzejewska H.** et **Groyecka J.** La conductivité des acides chlorhydrique et phosphorique sans et en présence d'hydrogène sulfuré 392
952. **Jabłczyński K.** et **Cholewicki A.** Le rayonnement invisible dans les réactions en phase liquide 387
953. **Jabłczyński K.** et **Ciołek S.** La coagulation de l'hydrate ferrique colloïdal par les sels mercuriques 190
954. **Jabłczyński K.** et **Jabłczyńska-Jędrzejewska H.** La cinétique de la luminiscence du phosphore blanc 431
955. **Jacek W.** Sur la vitesse de dissolution des corps reduits en fragments. III. . . . 64
956. **Jacek W.** Sur la vitesse de dissolution des corps reduits en fragments. IV. . . . 293
957. **Jacek W.** Sur la vitesse de dissolution des corps reduits en fragments. V. . . . 301
958. **Józefowicz E.** La solubilité de l'oxyde arsénieux dans les solutions aqueuses des chlorures et des bromures de Mg, Ca, Sr et Ba 169
959. **Józefowicz E.** Ce que nous savons sur l'isotopie en général et les isotopes de l'hydrogène en particulier 557
960. **Józefowicz E.** et **Chowieńczyk T.** La solubilité de l'acétate de baryum dans les mélanges de l'eau avec l'éthanol à 25° 314
961. **Kamecki J.** L'influence de certains gaz sur le potentiel du cuivre en solution de sulfate de cuivre et d'acide sulfurique. 319
962. **Kamecki J.** L'influence du mode de préparation des échantillons d'oxyde de zinc sur leur vitesse de dissolution dans les acides 657
963. **Kamieński B.** Le monde secret des potentiels électrochimiques 497
964. **Kamieński B.** et **Benis L.** Sur les potentiels électriques aux surfaces de séparation des phases dans le procès de flotation 89
965. **Karczewski K.** Sur les tensions électriques dans la zône de contact de deux phases liquides. VI 9
966. **Karczewski K.** Sur les tensions électriques dans la zône de contact de deux phases liquides. VII 61
967. **Kemula W.** L'action des rayons ultraviolets sur les hydrocarbures de la série du méthane. II. Appareil universel pour l'étude des réactions photochimiques des gaz . 175
968. **Kemula W.** et **Dunicz B. L.** Les spectres de certains produits de l'hydrogènation du naphtalène 36
969. **Kemula W.** et **Dyduszyński A.** Sur les transformations photochimiques du méthane, éthane, propane et *n*-butane 423
970. **Kolitowska J. H.** Sur la préparation de l'acide hypophosphorique en partant de P_2J_4 et PJ_3 616
971. **Krzyżański S.** Sur les ferrites potassiques 146
972. **Kuczyński H.** Les produits de la bromuration du di-*p*-toluidide de l'acide *d*-tartrique 186
973. **Lachs H.** et **Grosman A. I.** Sur la viscosité des solutions cupro-ammoniacales de la cellulose 327
974. **Lachs H.** et **Minków I.** Sur la tension superficielle de l'eau lourde 363
975. **Lampe W., Blenderówna E.** et **Bluman A.** Étude sur la synthèse du dicinnamoyl-(α,β)-éthane 216
976. **Lampe W.** et **Pohoska J.** Synthèse du di-(piperonyl-acryloyl)-α,β-éthane . . . 233
977. **Małachowski R.** Sur la condensation de l'anhydride diacétyltartrique avec les amines aromatiques 33
978. **Michalski E.** Nouvelle méthode électrométrique de dosage des sels mercureux . . 83

Pg.

979. **Michalski E.** Méthode électrométrique de dosage des sels mercureux en présence des sels mercuriques 578
980. **Miłobędzki T.** La généalogie du phosphore et de ses composés 239
981. **Miłobędzki T., Kolitowska J. H.** et **Berkan Z.** Sur la préparation de l'acide hypophosphorique en partant du phosphore rouge 620
982. **Piekielny W.** Sur l'oxydation des vapeurs de soufre sous des pressions basses . . . 367
983. **Płażek E.** Sur la constitution des produits de la sulfonation de l'amino-3-pyridine et de l'oxy-3-pyridine 97
984. **Rogoziński F.** Contribution à la technique du dosage du magnésium 594
985. **Rogoziński F.** Sur le dosage gravimétrique de la chlorophylle 598
986. **Smith E. R.** et **Wojciechowski M.** La température d'ébullition des mélanges dioxane-eau en fonction de la composition de ces systèmes 125
987. **Stalony-Dobrzański J.** Sur les solutions aqueuses de l'hydrogène sulfuré, leur préparation rationelle, leur densité et la vitesse de dissolution de l'hydrogène sulfuré dans l'eau 353
988. **Suszko J.** et **Szych B.** Sur la condensation du chlorure de naphtalyle avec l'ester acétyl-acétique 111
989. **Suszko J.** et **Trzebniak F.** Études sur le 1,3-diamino- 1, 2, 2- triméthyl- cyclopentane 105
990. **Sznajder L.** et **Sznajder J.** Sur la réaction de l'argent précipité sur les solutions du ferricyanure de potassium 649
991. **Świderski J.** Les synthèses du dicinnamoyl- (α, β) - éthane et son dérivé diméthoxylique 226
992. **Świętosławski W.** Étude calorimétrique des transformations lentes 269
993. **Świętosławski W.** et **Pieszczek S.** Sur l'application de la méthode comparative à l'étude des températures critiques des substances individuelles et des mélanges 209
994. **Świętosławski W.** et **Pomorski J.** Thermorégulateurs et thermostats employés aux mésures de débits de chaleur de longue durée 254
995. **Świętosławski W.** et **Pomorski J.** Un dispositif d'enrégistrement automatique pour les mesures de débits de chaleur de longue durée 262
996. **Świętosławski W.** et **Ramotowski E.** Contribution à l'étude de l'influence de l'expansion des vapeurs sur l'éfficacité de la distillation 201
997. **Świętosławski W., Urbański T., Całus H.** et **Rosiński M.** Étude calorimétrique des transfomations ayant lieu dans les poudres B. 444
998. **Trzebiatowski W.** La détermination précise des constantes réticulaires du diamant et du graphite 73
999. **Tucholski T.** La réaction de l'hydrogène avec l'oxygène sur le palladium I. 284
1000. **Tucholski T.** La réaction de l'hydrogène avec l'oxygène sur le palladium II. . . . 340
1001. **Tychowski A.** et **Pająk J.** Étude comparative des différentes méthodes de dosage du maltose 383
1002. **Urbański T.** Les spectres Raman et la constitution des molécules 477
1003. **Urbański T.** Analyse thermique des systèmes contenant quelques esters de l'acide nitrique V. 585
1004. **Urbański T.** Sur la préparation du trinitro-triméthylaminobenzène 591
1005. **Urbański T.** et **Janiszewski Z.** Sur la nitration de la cellulose et de l'amidon au moyen de l'anhydride nitrique 349
1006. **Urbański T.** et **Słoń M.** Sur la nitration des hydrocarbures paraffiniques II. . . 161
1007. **Wojciechowski M.** et **Smith E. R.** Sur la température d'ébullition et la densité des acétates des alcohols alifatiques 118
1008. **Zacharewicz W.** Sur l'action de l'oxyde de sélénium sur le nopinène 630
1009. **Zawadzki J.** Les opinions récentes sur la vitesse des réactions chimiques 529

C. Bibliographie 88, 237, 603

BIBLIOTEKA GŁÓWNA Gliwice

Drukiem Zakładów Graficznych „Biblioteka Polska“ w Bydgoszczy

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 cm^2 klisz kreskowych lub 120 cm^2 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) prowadzą sami autorzy, przy czym ponoszą oni koszta, 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 cm^2 kliszy kreskowej gr 6, 1 cm^2 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 14-ej, w soboty od 10-ej do 13-ej.

BIBLIOTEKA GŁÓWNA
Politechniki Śląskiej
P 162/37

ROCZNIKI CHEMII
publiés par la Société Chimique de Pologne, t. **17**, N-o 11—12
Novembre—Décembre 1937.

B. MÉMOIRES: Pg.

74. *A. Basiński* et *J. Sawicka:* Sur la stabilité des hydrosols des halogénures d'argent 605

75. *J. H. Kolitowska:* Sur la préparation de l'acide hypophosphorique en partant de P_2J_4 et de PJ_3 616

76. *T. Miłobędzki, J. H. Kolitowska* et *Z. Berkan:* Sur la préparation de l'acide hypophosphorique en partant du phosphore rouge 620

77. *W. Zacharewicz:* Sur l'action de l'oxyde de sélénium sur le nopinène 630

78. *M. Centnerszwer* et *M. Swierczewska:* L'abaissement des températures d'ébullition des systèmes ternaires par les substances non volatiles 642

79. *L. Sznajder* et *J. Sznajder:* Sur la réaction de l'argent précipité sur les solutions du ferricyanure de potassium 649

80. *J. Kamecki:* L'influence du mode de préparation des échantillons d'oxyde de zinc sur leur vitesse de dissolution dans les acides 657

Zakłady Graficzne „Biblioteka Polska" w Bydgoszczy