P. 162/47

T. **21** (1947) Zeszyt **1 — 3**

ROCZNIKI CHEMII

(ANNALES SOCIETATIS CHIMICAE POLONORUM)

ORGAN

POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO

ZAŁOŻONY PRZEZ

JANA ZAWIDZKIEGO

TYMCZASOWY KOMITET REDAKCYJNY:

T. MIŁOBĘDZKI — redaktor,

A. DORABIALSKA, W. TRZEBIATOWSKI

WARSZAWA 1946

NAKŁADEM POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO

Z zasiłku Ministerstwa Oświaty i Centralnego Zarządu Przemysłu Chemicznego

TREŚĆ:

WSPOMNIENIE POŚMIERTNE:

Str.

1. *J. Moszew:* Karol Dziewoński (1876 — 1943) — Uczony i Człowiek 1

PRACE:

1. *W. Trzebiatowski, H. Płoszek* i *J. Łobzowski:* Analiza rentgenograficzna układów chrom-molibden i chrom-wolfram 21
2. *A. Basiński:* Studia nad trwałością koloidów halogenowych srebra. O czystym hydrozolu bromku srebra 28
3. *J. Moszew:* Nowa metoda syntezy połączeń o układzie chinolino-chinoliny I. O działaniu połączeń typu trójaryloguanidyny na metylo-aryloketony . 45
4. *E. Płażek* i *J. Richter:* Benzosulfamidowe pochodne pirydyny II. . . 54

DZIAŁ NOTATEK LABORATORYJNYCH:

1. *I. Urbanowiczówna:* Oznaczanie zanieczyszczeń organicznych w wodzie . 58
2. *J. Kamecki:* W sprawie oznaczania tłuszczów w preparatach mlecznych . 63

Książki nadesłane do redakcji 67

W dniu 26 lipca 1947 r. zmarł we Wrocławiu

PREZES POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO

Ś. P.

EDWARD SUCHARDA

b. rektor Politechniki Lwowskiej, prorektor Politechniki Wrocławskiej, profesor Chemii Organicznej na Uniwersytecie i Politechnice Wrocławskiej.

Dokoła świeżej mogiły skupiają się w bólu uczucia chemików. Śmierć zabrała jednego z najwybitniejszych współczesnych organików polskich, a ponadto świetnego organizatora naszego życia akademickiego.

Długie lata pracy na terenie Politechniki Lwowskiej zjednały zmarłemu Profesorowi całe zastępy oddanych kolegów i uczniów, a w krótkim okresie powojennym zdołał On już wykazać moc Swego umysłu i charakteru.

Cześć pamięci Uczonego i Człowieka!

POLITECHNIKA ŚLĄSKA BIBLIOTEKA GŁÓWNA Gliwice

KAROL DZIEWOŃSKI (1876—1943)

BIBLIOTEKA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

POLITECHNIKA ŚLĄSKA
BIBLIOTEKA GŁÓWNA
w Gliwicach
P. 162/47

JAN MOSZEW

KAROL DZIEWOŃSKI (1876—1943) *)

UCZONY I CZŁOWIEK

W wyniku 6 lat wojny, prowadzonej w stosunku do narodu polskiego szczególnie bezwzględnie, nauka polska poniosła olbrzymie i nieodżałowane straty, wśród swych czołowych przedstawicieli. Bolesny haracz zapłaciła i chemia polska. Ubyło z jej szeregów wielu uczonych, którzy w warunkach normalnych mogliby długo jeszcze działać na pożytek nauki i narodu polskiego. Na liście strat znalazł się także zmarły w grudniu 1943 r. Karol Dziewoński, profesor chemii organicznej w Uniw. Jag., znakomity uczony i jeden z wybitnych przedstawicieli chemii w Polsce.

Ś.p. Karol Dziewoński urodził się w r. 1876 w Jarosławiu, jako syn prof. gimnazjalnego, zarazem powstańca z r. 1863. Toteż wychowany w atmosferze gorącego umiłowania wszystkiego, co polskie, pozostał Prof. Dziewoński przez całe życie wielkim patriotą.

Po ukończeniu gimnazjum w Jarosławiu (1895) odbywał wyższe studia chemiczne na Politechnice Lwowskiej, wyróżniając się wśród kolegów jako zapowiadający się talent przyszłego uczonego. Koledzy już wówczas prorokują mu katedrę, a działający w tym czasie we Lwowie znakomici profesorowie Pawlewski i Niementowski darzą go szczególnie serdeczną sympatią i uznaniem dla zdolności młodego studenta. W latach 1898—1901 zajmuje Prof. Dziewoński stanowisko asystenta przy katedrze chemii organicznej Polit. Lwowskiej, kończąc równocześnie swe studia ze stopniem inż. technologa (1901).

Młody absolwent udaje się następnie celem pogłębienia swych studiów za granicę i najpierw obejmuje asystenturę przy katedrze chemii organicznej w Fryburgu szwajc. (1902—1904), gdzie rozpoczyna już samodzielną pracę badawczą. Dalsze dwa lata (1904—1906) spędza w Miluzie jako kierownik pracowni i docent Szkoły Chemicznej, współpracując tam ze słynnym Noeltingiem, za którego zachętą i poparciem przyjmuje następnie stanowisko kierownika laboratorium doświadczalnego Kuwajewskiej Manufaktury w Iwanowo-Wozniesieńsku w Rosji. Przebył tam 5 lat (1906—1911), by wreszcie objąć placówkę najbardziej odpowiadającą jego naukowemu umysłowi, a mianowicie katedrę chemii organicznej w Uniw. Jagiell., zaofiarowaną mu w r. 1911.

*) Referat wygłoszony na posiedzeniu Oddziału Łódzkiego Pol. Tow. Chem. w czerwcu 1946 r.

Tego stanowiska nie opuścił już nigdy, trwając na niem przez 28 lat, do wybuchu ostatniej wojny. Nie ominęło go prześladowanie ze strony brutalnego okupanta niemieckiego. Aresztowany w dniu 6 listopada 1939 z gronem profesorów i docentów U. J. przebył 3 miesiące gehenny więzienia w Krakowie i Wrocławiu i obozu konc. w Oranienburgu, by po powrocie znów działać w podziemnym już Uniwersytecie Jagiellońskim.

Ostatnią wreszcie z danych biograficznych jest smutna data 6 grudnia 1943 r., kiedy to w nieszczęśliwym wypadku tramwajowym zakończyło się życie znakomitego uczonego.

Nie danem Mu było doczekać dnia wolności Polski i zobaczyć rozwoju nauki i szkolnictwa wyższego w okresie powojennym.

Tragiczna i niespodziewana śmierć Prof. Dziewońskiego stanowi dla nauki polskiej stratę szczególne dotkliwą. Odszedł on od nas w wieku niemłodym może, wszyscy ci jednak, co znali jego odporność fizyczną, nie dającą się złamać nawet w strasznych warunkach obozu koncentracyjnego, i jego żywotność umysłową, zawsze zastanawiająco młodą — mogli byli oczekiwać wielu jeszcze lat jego życia, zapowiadających się tą wielką płodnością naukową, jaką Profesor w latach działalności swojej zaimponować musiał każdemu.

Olbrzymi dorobek naukowy zawdzięczał Prof. Dziewoński swemu niepospolitemu umysłowi, wychowanemu w twardej dyscyplinie ścisłego myślenia, doskonałemu wykształceniu fachowemu w kraju i za granicą, fenomenalnej wprost pamięci i znakomitej technice eksperymentatorskiej. Do tych walorów nieprzeciętnego uczonego dołączyła się jeszcze żelazna wytrwałość w pracach badawczych. Napotykając, jak to czasem bywa przy doświadczalnym realizowaniu pewnych pomysłów naukowych, na przeszkody, nie porzucał Prof. Dziewoński nigdy raz obranego celu, nie lubiąc hołdować linii najmniejszego oporu. „Nie powiodło się jedną drogą, popróbujemy zatem drugą", mówił, przystępując natychmiast, bez żadnego zniecierpliwienia, do konstruowania tej nowej drogi, która by pozwoliła rozwiązać raz zakreślone zadanie.

A zadań tych rozwiązał Dziewoński w ciągu Swej 40-letniej działalności naukowej sporą liczbę. Wyniki prac badawczych, wykonanych przez Profesora Dziewońskiego z gronem współpracowników, ogłoszone zostały drukiem w 111 publikacjach, w czasopismach krajowych i zagranicznych.

Reprezentując w ogólności chemię organiczną, w całej Swej działalności naukowej hołdował Prof. Dziewoński kierunkowi syntetycznemu i w tym charakterze, jako znakomity syntetyk, zdobył sobie jedno z pierwszych miejsc w Polsce, a dobrze był znany i za granicą.

Pierwsze kroki naukowe Dziewońskiego zapowiadają już przyszłe oblicze uczonego. Szczególne zainteresowanie budził w Nim problem

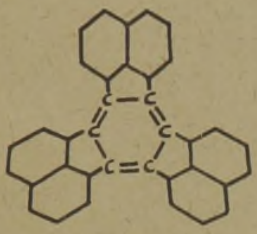
węglowodorów o wielu pierścieniach skondensowanych, w szczególności zaś zagadnienie syntezy takich układów — z elementów prostszych. W poszukiwaniu tych elementów wybór Jego padł na węglowodór acenaften

, którego układ drobinowy łączy w sobie charakter aromatyczny

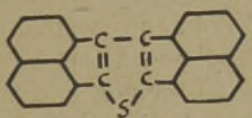
CH_2-CH

pierścienia naftalenowego z alifatycznym mostka etylenowego. W uwodorzonym silnie mostku upatrywał Prof. Dziewoński słabe miejsce acenaftenu, w którem wodory — szczególnie nadawaćby się winny do oderwania — dehydracji, ogołocone zaś z wodoru reszty acenaftenu tworzyć powinny materiał podatny do skondensowania się.

Nie zrażony bezowocnymi próbami innych badaczy w tym kierunku przystąpił Dziewoński do pracy, stosując jako środek dehydrujący siarkę i uzyskując w wyniku węglowodór zbudowany z 3 członów acenaftenu, skupiających się w nowo wytworzonym środkowym pierścieniu benzenowym w układ o łącznej ilości 10 pierścieni, stąd też nazwany przez Dziewońskiego dekacyklenem, obok niego zaś produkt drugi, kojarzący 2 elementy acenaftenu z atomem siarki w heterocyklicznym układzie dwunaftylenotiofenu:



dekacyklen



dwunaftylenotiofen

Wyniki doświadczeń, przedstawione Pol. Akademii Umiej. w dniu 9. lutego 1903 obudziły szczególne zainteresowanie z uwagi na ciekawy z punktu widzenia teoretycznego układ drobinowy dekacyklenu. Węglowodór ten o składzie drob. $C_{36}H_{18}$, a więc o stosunku atomów węgla do wodoru wyrażającym się jak 2 : 1, zajął wśród znanych wówczas związków tego rodzaju miejsce pierwsze i przodownictwa swego jako najsilniej nawęglony węglowodór aromatyczny nie dał sobie wydrzeć przez pełne 31 lat. W tym charakterze dekacyklen jest cytowany w większości poważniejszych podręczników polskich i zagranicznych jako swego rodzaju unikat.

Nic dziwnego, że młody uczony uzyskał na podstawie pracy o dekacyklenie, w tymże samym roku 1903, rzadko nadawany stopień doktora nauk technicznych w Politechnice Lwowskiej.

Zaufanie, jakie 27-letni wówczas Dziewoński zdołał sobie pozyskać w opinii naukowej jako dobrze zapowiadający się talent, pogłębił Profesor niebawem, przedstawiając w ciągu r. 1903 i 1904 trzy dalsze prace dotyczące pochodnych chlorowych, bromowych i nitrowych dekacyklenu oraz syntezy dekacyklenu z podstawionymi 3 grupami benzylowymi. Ta pierwsza seria badań nad dekacyklenem, wykonanych w laboratorium Uniwersytetu we Fryburgu szwajcarskim, wytyczyła jasno kierunek zasadniczy twórczości naukowej uczonego. Problem węglowodorów wielordzeniowych pozostanie dla Niego najbardziej umiłowanym i pomimo znakomitych wyników osiągniętych w syntezie innych połączeń, np. heterocyklowych, z największym zainteresowaniem i zapałem pracuje Dziewoński w tym głównie dziale.

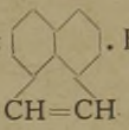
Od umiłowanego tematu zmuszony jest oddalić się jednak na pewien czas, po przeniesieniu się w r. 1904 do Miluzy, gdzie objął funkcję kierownika pracowni w Szkole Chemicznej, u słynnego Noeltinga. Noelting wciąga Go w dziedzinę barwników. I tu Dziewoński wykazuje szybko Swój talent, ze swobodą poruszając się w nieuprawianej dotychczas gałęzi syntezy organicznej. W dwóch pracach nad barwnikami rodaminowymi, opublikowanych w latach 1905 i 1906, obaj uczeni zapomocą szeregu kunsztownych reakcyj zdołali ustalić w sposób zupełnie dokładny konstytucję tych barwników, stwierdzając, że w rodaminach atomy azotu grup aminowych zajmują w stosunku do trójfenylometanowego atomu węgla — położenie para, co do tego czasu było założeniem przyjętym tylko dowolnie.

Prof. Noelting szybko orientuje się w walorach naukowych młodego uczonego polskiego, toteż gdy zwrócono się doń o polecenie poważnej siły na stanowisko kierownika laboratorium kolorystycznego w Kuwajewskiej Manufakturze w Iwanowo-Wozniesieńsku w Rosji, Noelting jako jedynego i najgodniejszego kandydata na to stanowisko wskazał Dziewońskiego. Dziewoński, po wahaniach, stanowisko to w r. 1906 objął, przez 5 następnych lat oddając Swą wiedzę w dziedzinie chemii barwników na usługi przemysłu i naodwrót, pogłębiając ją przez kontakt z problemami przemysłu farbiarskiego. Dowodem aktywności Profesora i na nowym terenie jest ogłoszona w r. 1909 praca: O nitrozoaminie *p*-nitro-*o*-anizydyny i jej stosowaniu w druku barwnym tkanin bawełnianych.

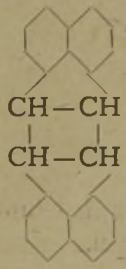
Jednakże praca w przemyśle nie zdaje się odpowiadać umysłowi grawitującemu ku problemom czysto naukowym. Dlatego, gdy w r. 1911 zaproponowano Dziewońskiemu objęcie katedry chemii organicznej w Uniwersytecie Jagiell., propozycję tę przyjął, przedkładając nieskrępowaną pracę naukową, przy skromniejszym nawet uposażeniu, nad znakomite pod względem materialnym stanowisko w przemyśle. Zawsze

zresztą miłe wspominają kilkuletnią pracę w przemyśle, kontaktu z nim nie zerwał, pełniąc później funkcję doradcy naukowego fabryki „Przemysł Chemiczny" w Zgierzu. Powierzenie Mu tej funkcji — było naodwrót widomym znakiem wyróżnienia Prof. Dziewońskiego jako doskonałego znawcy chemii barwników.

Od r. 1911, tj. objęcia katedry chemii organicznej w Uniw. Jag. i kierownictwa II Zakładu Chem., rozpoczyna się okres najświetniejszego rozwoju twórczości naukowej Profesora, a w konsekwencji — rozkwit tegoż Zakładu jako poważnej placówki naukowej.

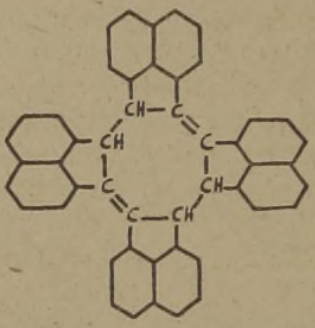
Obejmując właściwe dla siebie miejsce badacza naukowego, wraca zarazem Dziewoński do ukochanej dziedziny studiów nad węglowodorami wielordzeniowymi. W teoretycznych rozważaniach nad łatwością polimeryzowania się reszt acenaftenu w układy wysokodrobinowe, jak dekacyklen, dochodzi Prof. Dziewoński do wniosku, że właściwą substancję działającą w tych przemianach upatrywać należy w acenaftylenie, tworzącym się w I fazie procesów dehydracyjnych:  . Biorąc

to rozważanie za punkt wyjścia, wykonał Profesor w latach 1911—1913 wspólnie z pp. G. Rapalskim, Z. Leyko i C. Paschalskim kilka prac na temat fotochemicznej przemiany acenaftylenu, stwierdzając, że istotnie węglowodór ten odznacza się szczególną aktywnością i skłonnością do tworzenia polimerycznych utworów. Naświetlanie jego roztworów światłem słonecznym doprowadziło do skupienia się 2 drobin związku w układ dwunaftylenocyklobutanu, nazwanego heptacyklenem ze względu na obecność 7 pierścieni:



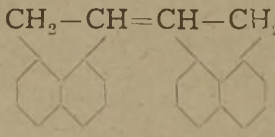
Niedługo potem w r. 1913 publikuje Prof. Dziewoński wyniki pracy wykonanej wspólnie z p. Podgórską i Miklaszewskim nad utlenianiem dekacyklenu. W nadzwyczaj zręcznie pomyślanych i przeprowadzonych procesach udało się na podstawie produktów utlenienia odtworzyć poszczególne fragmenty budowy drobinowej dekacyklenu i ustalić w sposób niewątpliwy jego konstytucję.

Najbliższe lata przynoszą znowu szereg ciekawych wyników, uzyskanych w badaniach nad acenaftylenem. Węglowodór ten — jak stwierdza w r. 1914 Prof. Dziewoński wspólnie z p. Leyko — polimeryzuje się pod działaniem wyższej temperatury inaczej niż na świetle. Część drobin acenaftylenu dehydruje się i wiąże z sobą w układ trójdrobinowy, a więc dekacyklen, część zaś w inny zbudowany z 4 aż elementów acenaftenowych. Ten nowy węglowodór nazwał Prof. Dziewoński fluorocyklenem, podkreślając w nazwie najcharakterystyczniejszą cechę związku — tj. bardzo intensywną niebiesko-fioletową fluorescencję występującą w roztworach.



fluorocyklen, $C_{48}H_{28}$

W jeszcze innym procesie ujawnił się aktywny charakter acenaftylenu. W 2 pracach ogłoszonych w r. 1914 i 1915 wspólnie z Dr Dolińskim stwierdza Prof. Dziewoński, że i czynniki chemiczne, jak stężony kwas solny w rozczynie kwasu octowego, powoduje polimeryzację acenaftylenu, przy czym jej kierunek jest tu znów inny. Utworzony polimer dwuczłonowy, biacenaftyliden, krótko biacenem zwany,

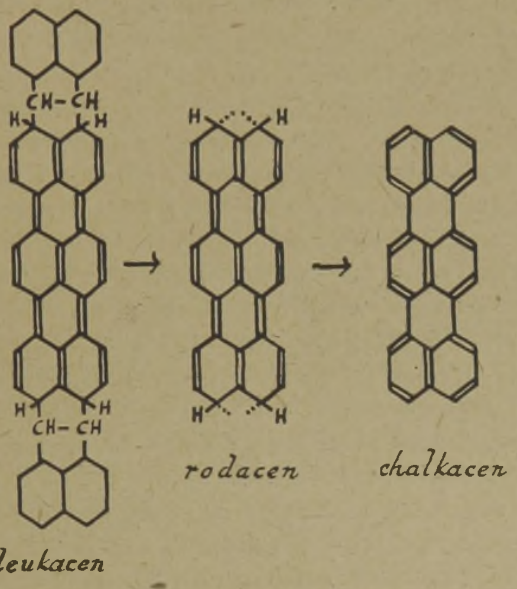


wykazał w strukturze drobinowej otwarty łańcuch butenowy, w przeciwieństwie do polimeru wytworzonego fotochemicznie, tj. heptacyklenu. Biacen okazał się ponadto połączeniem o charakterystycznej fluorescencji niebiesko-fioletowej w rozczynach rozcieńczonych, zjawisku pokrewnym więc do zauważonego u fluorocyklenu.

Postępujący teraz dalej okres systematycznych badań nad dehydracją acenaftenu względnie polimeryzacją acenaftylenu przynosi coraz to efektowniejsze wyniki.

W r. 1917 jeden z takich pięknych wyników ogłasza Prof. Dziewoński wspólnie z S. Suknarowskim. Są to doświadczenia, w których jako czynnika dehydrującego acenaften użyto tlenku ołowiu. Reakcja prowadzona pod ciśnieniem przebiega znów z wytworzeniem dekacyklenu i fluorocyklenu, co najciekawsze jednak, wytwarza się tu nowy wysokodrobinowy węglowodór, zbudowany jak i fluorocyklen z 4 reszt acenaftenowych, ale uboższy od niego o 2 wodory, posiadający ponadto barwę ciemno zieloną, po raz pierwszy wogóle zauważoną u węglowodorów. Z uwagi na barwę nazwał go Prof. Dziewoński chlorenem.

Następne studia doświadczalne Prof. Dziewońskiego nad dehydracją acenaftenu, wykonane początkowo z p. Leyko, później z pp. Podgórską, Lemberger i J. Suszko, a których wyniki ogłoszone zostały w r. 1919, ukazały znowu inne, nieznane oblicze acenaftenu. Zastosowano teraz proces destylacji pyrogenicznej acenaftenu, tj. przepuszczanie par acenaftenu przez silnie rozgrzane rury kwarcowe. O ile produkty otrzymane przedstawiały się jako substancje nadzwyczaj ciekawe i piękne, o tyle stwierdzono u nich skład drobinowy, dziwnie odbiegający od wszystkich dotychczasowych polimerów acenaftenu. Ilość atomów węgla w ich drobinach nie stanowiła wielokrotności 12 atomów węgla elementu acenaftenowego.



Z 3 głównych produktów procesu pyrogenicznego, I, bezbarwny, zwany leukacenem, odszczepia przy ogrzaniu w roztworze 2 drobiny acenaftylenu i przechodzi w intensywnie czerwono zabarwiony, przypo-

minający barwą rodaminy, węglowodór rodacen (II), który nie wykazuje zbytniej trwałości na ogrzewanie i przekształca się z kolei w trwalszy, izomeryczny z poprzednim chalkacen (III), o słabszym już zabarwieniu. Wynikało stąd, że właściwymi produktami destylacji pyrogenicznej są rodacen i chalkacen, podczas gdy bezbarwny leukacen jest produktem wtórnym polimeryzacji tych 2 barwnych węglowodorów z acenaftylenem. Oba barwne węglowodory wykazały skład $C_{30}H_{16}$. Nie uszło uwagi Prof. Dziewońskiego, że ilość atomów węgla jest tu wielokrotnością węgli w naftalenie (C_{10}), za czem szedł wniosek o prawdopodobieństwie odszczepiania z drobiny acenaftenu całego mostka etylenowego. W wyniku poszukiwań stwierdzono istotnie wśród lotnych produktów reakcji etylen. Na tej podstawie przyjął Prof. Dziewoński dla rodacenu i chalkacenu budowę złożoną z 3 reszt naftalenu, wiążących się w położeniu peri. Różnica w charakterze dwóch izomerów polega na odmiennym systemie wiązań w ich drobinach. Rodacenowi, jako połączeniu o intensywniejszej barwie a małej trwałości, przypisał Prof. Dziewoński wzór chinoidowy — zarazem czterorodnikowy, chalkacenowi zaś strukturę benzoidową.

Procesem pyrogenicznej destylacji acenaftenu zamyka Prof. Dziewoński pierwszy okres Swej działalności naukowej, okres szczególnie efektowny. Systematyczne, uporczywe podchodzenie do problemu dehydracji acenaftenu dało wyniki wzbogacające ubogą wówczas chemię węglowodorów wielordzeniowych, zwłaszcza barwnych.

W następującym mniej więcej od r. 1923 drugim okresie działalności Prof. Dziewońskiego, podejmuje On teraz, z coraz wzrastającym gronem współpracowników, bliższe opracowanie plonów okresu I. A więc: z Prof. Suszko studiuje redukcję dekacyklenu i pochodne bromowe i nitrowe fluorocyklenu, z J. Pochwalskim sulfonowanie dekacyklenu i jego hydroksylowe pochodne, z T. Lityńskim procesy utleniania biacenu, prowadzące do interesujących połączeń ketonowych.

Równocześnie rozpoczyna Profesor olbrzymi cykl prac nad pochodnymi acenaftenu, systematycznie studiując syntezy i przemiany produktów jego chlorowania, bromowania, nitrowania, sulfonowania i utleniania. W pracach tych wziął udział liczny zespół współpracowników, realizujących doświadczalnie pomysły Profesora, jak np. A. Kocwa, T. Stołyhwo, T. Orzelski, M. Baranowska, L. Schimmer, W. Kahl i wielu innych. Wyniki prac, zebrane w około 20 publikacjach, pozwoliły przez podejście z różnych stron do układu acenaftenu — w wyczerpujący sposób naświetlić charakter chemiczny tego aktywnego węglowodoru. Wiele nieścisłości, podanych w literaturze zagranicznej, uległo przytem sprostowaniu. Materiał doświadczalny, w którego szczegóły wchodzić tu nie sposób, jest bardzo bogaty, toteż w przyszłej monografii acenaftenu —

omówienie prac Prof. Dziewońskiego zajmie na pewno najpoczestniejsze miejsce.

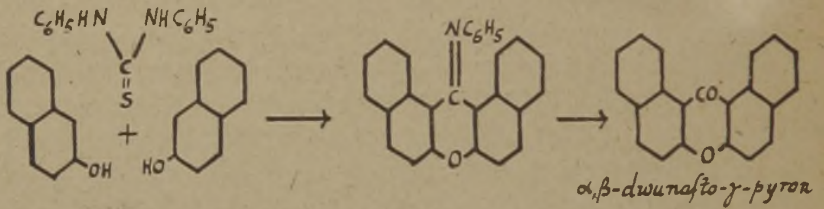
Niemniej bogato przedstawia się grupa prac Prof. Dziewońskiego w dziedzinie innego węglowodoru, mianowicie naftalenu. Tutaj główne Jego zainteresowanie budziły z jednej strony syntezy pochodnych sulfonowych i nitrowych, i przejście od nich do naftoli i naftyloamin, jako związków ciekawych i naukowo — i z punktu widzenia praktycznego ich stosowania w przemyśle farbiarskim. I w tym dziale mógł Profesor z gronem współpracowników zanotować na Swą korzyść, obok zdobycia dużego materiału syntetycznego — sposobność sprostowania nieścisłych danych literatury obcej. — Drugi typ pochodnych naftalenu, studiowanych przez Profesora z gronem współpracowników, obejmował węglowodory i ketony otrzymane syntetycznie z naftalenu zapomocą metody Friedela i Crafftsa. Z takich połączeń zwłaszcza zawierających grupę benzylową i metylową w układzie naftalenu, uzyskał Profesor w reakcjach o charakterze cyklizacyjnym szereg wielopierścieniowych skondensowanych węglowodorów typu linearnego oraz angularnego benzo-antracenu. Otrzymanie i poznanie tego rodzaju połączeń ma w ostatnich czasach duże znaczenie, gdyż związki te — zwłaszcza o układzie benzoantracenu angularnego — należą do tzw. substancyj rakotwórczych i służą jako materiał doświadczalny w odpowiednich pracowniach fizjologicznych.

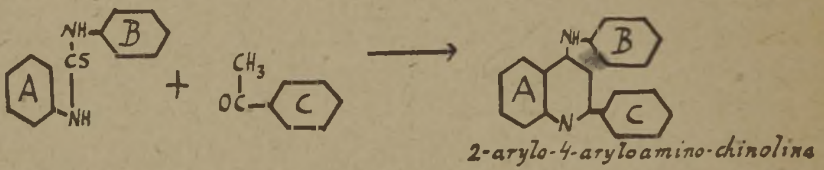
Podobnie jak u naftalenu, opracowuje Prof. Dziewoński węglowodory i ketony pochodne fluorenu. Szereg prac wykonanych z M. Pankiem, J. Schnaydrem, Z. Reicherem, A. Obtułowiczem i inn., wzbogacił literaturę fluorenu, przedstawiającą się dotychczas dość ubogo.

Do bardzo interesujących i nadzwyczaj płodnych w następstwa procesów syntetycznych, studiowanych przez Prof. Dziewońskiego, należy zaliczyć pracę wykonaną wspólnie z S. Pizoniem dotyczącą działania karbanilidem lub tiokarbanilidem na β-naftol, której wyniki ogłoszono w r. 1931. W reakcji, przewidzianej jako próba syntezy tzw. naftolu AS, wykonywanej zresztą dla celów przemysłu, uzyskano wynik odmienny od przewidywanego, jednakże niezwykle ciekawy. Tworzy się tutaj połączenie o układzie heterocyklowym z dwóch reszt β-naftolowych zbudowane α, β-dwunafto-γ-pyron. Znaczenie tej reakcji tkwiło przedewszystkim w wydobyciu na światło dzienne nieznanej dotychczas u połączeń typu karbo- i tiokarbo-anilidu aktywności tych związków, względnie, jak się okazało później, produktów ich rozpadu, tj. aniliny i karbanilu względnie tiokarbanilu.

To odkrycie i przeniesienie działania tiokarbanilidu na ketony, zawierające ugrupowanie ketometylenowe, zarówno o budowie łańcuchowej jak i pierścieniowej pozwoliło w dalszych doświadczeniach poznać

nową i prostą metodę ogólną otrzymywania pochodnych chinoliny, zawierających w położeniu 2 podstawnik arylowy — w położeniu zaś 4 podstawnik aryloaminowy. Metoda ta umożliwia syntezę najprzeróżnorodniejszych pochodnych chinoliny ze związków podstawowych stosunkowo prostych. Wyniki prac opisane są przez Prof. Dziewońskiego, J. Moszewa i współpracowników w 12 obszernych publikacjach, drukowanych w latach 1932—1939.





Do innych znów pochodnych chinoliny o podstawnikach aryloaminowych w położeniu 2 i 4, jak stwierdził Prof. Dziewoński wspólnie z W. Dymkiem, dochodzi się kondensując połączenia w rodzaju tiokarbanilidu z acetylowanemi aminami aromatycznemi.

Wreszcie nie tylko tiokarbanilid, ale i pewne połączenia stojące z nim w bliskim stosunku pokrewieństwa, np. karbo-dwufenyloimid, odznaczają się tąż samą aktywnością. Produkty heterocyklowe, tworzące się w tych warunkach w reakcji z ketonami względnie acyloaminami mają bardziej złożoną budowę drobinową, przedstawiają mianowicie układ skondensowany z 2 reszt chinoliny różnie z sobą związanych. Doświadczenia te opisał Prof. Dziewoński wspólnie z E. Cholewą i W. Dymkiem w r. 1939.

Bilans zdobyczy naukowych Prof. Dziewońskiego przedstawia się imponująco, — a kto wie — jakie rozmiary mógłby naprawdę wykazać, gdyby Profesorowi danym było pracować w lepszych jeszcze warunkach. Państwo nasze — biedne pod względem gospodarczym — nie mogło pracowni naukowych wyposażyć w skali, odpowiadającej ich potrzebom. Często też wykonanie pewnego planu naukowego musiało się rozbić o nieprzezwyciężony brak koniecznych urządzeń i środków pomocniczych. Z takimi kłopotami borykał się Profesor często — zwłaszcza na terenie węglowodorów wielordzeniowych, musząc nieraz z konieczności zaniechać interesujących doświadczeń.

Kiedy jednak na kilka lat przez wojną sytuacja materialna Zakładu nieco się poprawiła — i Profesor mógł zdobyć odpowiednie aparaty, natychmiast przystąpił do pracy w umiłowanej dziedzinie, rozpoczynając od powtórzenia syntezy chlorenu. Warunki, w jakich proces dało się teraz poprowadzić — zmieniły się na korzyść. Zamiast prymitywnych rur szklanych, stosowanych w pierwszych próbach z r. 1917, pozwalających w jednej próbie użyć zaledwo 10 g acenaftenu, zastosowano teraz autoklaw, mogący pomieścić naraz 200 g produktu. W ten sposób można było w jednej próbie uzyskać 20-krotnie większą ilość chlorenu, a tym samym zmniejszyć 20-krotnie nakład pracy w stosunku do pierwotnego. Jako współpracownik Prof. Dziewońskiego w tych doświadczeniach odczułem głęboki podziw i szacunek dla Profesora i S. Suknarowskiego za ich samozaparcie i wytrwałość, okazaną w trudnych warunkach pierwszej syntezy chlorenu w r. 1917.

Ostatnie wyniki badań Profesora w dziedzinie węglowodorów wielordzeniowych, pochodnych acenaftenu, streszczają się w odkryciu obok chlorenu innego jeszcze jego izomeru, barwy pomarańczowej, stąd nazwanego ksantacenem, posiadającego, zdaje się, w porównaniu do chlorenu inne rozmieszczenie wiązań w środkowym ośmioczłonowym pierścieniu wewnętrznym. Spostrzeżenia tego dokonał Prof. Dziewoński wspólnie z L. Gizlerem. Z tymże samym współpracownikiem ogłosił w r. 1937 pracę o nowym sposobie otrzymywania fluorocyklenu przez zastosowanie jako środka dehydrującego nadtlenku ołowiu.

Wznowione z wielkim rozmachem badania nad barwnymi węglowodorami przerwała niebawem wojna. Zamknięcie uniwersytetu, niemożność kontynuowania prac badawczych a nawet korzystania z biblioteki, stanowiły dla Prof. Dziewońskiego, nieznającego słowa „bezczynność" bardzo ciężką próbę. Ale ruchliwość i pracowitość Profesora pozwoliły Mu wkrótce stworzyć warunki pracy, chociaż w części dające Mu zadowolenie w trudnych warunkach życia wojennego. Bierze udział w tajnym nauczaniu U. J., odbywa egzaminy, kieruje nawet kilkoma pracami swych asystentów, wykonywanymi w jednej z fabryk krakowskich niemal na oczach niczego się niedomyślających niemców, snuje wreszcie plany prac na przyszłość, wierząc, że niedaleko kres niewoli.

Dziedzina węglowodorów wielordzeniowych stanowi najbardziej wybijający się nad inne dział zainteresowań Prof. Dziewońskiego, a zarazem teren, na którym Jego naukowe zdobycze są najistotniejsze. W tym charakterze utrzymywał Prof. Dziewoński w ostatnich czasach żywe stosunki naukowe ze znanym uczonym francuskim M. Dufraisse'm oraz E. Clarem, pracującymi również w dziale węglowodorów wielordzeniowych. Uczeni pozostawali z sobą w kontakcie, wy-

mieniając swe poglądy naukowe, a czasami przesyłając nawet próbki otrzymywanych połączeń dla celów porównawczych.

Wiele związków, zwłaszcza węglowodorów, otrzymanych przez Profesora odznacza się bardzo charakterystycznymi własnościami fizycznymi jak barwą, flurescencją czy też szczególną budową krystalograficzną, stąd też substancje takie pociągały innych badaczy do bliższych studiów. W ten sposób na materiale podstawowym, dostarczonym przez Prof. Dziewońskiego, wykonano szereg specjalnych badań w innych zakładach naukowych. Dotychczas ogłoszono: 3 prace nad fluorescencją fluorocyklenu i biacenu, wykonane w Warszawe przez Prof. Pieńkowskiego i jego współpracowników panie Twarowską i Lewkowicz, dalej pracę nad pochłanianiem światła pozafiołkowego przez fluorocyklen, wykonaną w Zakładzie Chemii Lekarskiej U. J. przez W. Bednarczyka i L. Gizlera. Wreszcie w r. 1939 opublikował C. Chojnacki pracę wykonaną w Zakładzie Mineralogii U. J., opisując strukturę krystalograficzną biacenu.

Wspomnieć wreszcie muszę, że niektóre z węglowodorów, otrzymanych przez Prof. Dziewońskiego, a to prasinacen i fluorocyklen były badane na ich działanie rakotwórcze na zwierzętach doświadczalnych przez J. Kowalczykową w Zakładzie Anatomii Patolog. U. J.

Próba przeglądu działalności nukowej śp. Prof. Dziewońskiego, jaką pozwoliłem sobie przedstawić jest krótkim szkicem tylko, pomijającym z konieczności wiele szczegółów, — dla działalności Profesora charakterystycznych.

Zasługi Prof. Dziewońskiego oceniło wiele instytucyj naukowych, powołując Go do swego grona.

Był członkiem czynnym Pol. Akademii Umiej., pełniąc równocześnie obowiązki sekretarza i redaktora wydawnictw Wydziału Mat. Przyr. Był dalej członkiem czynnym Akademii Nauk Techn., Tow. Naukowego we Lwowie oraz honorowym członkiem Tow. Przyjaciół Nauk w Poznaniu, Pol. Tow. Chemików Kolorystów i Association International des Chimistes Coloristes. W Pol. Tow. Chemicznym, które obdarzyło Go w r. 1927 godnością prezesa Zarządu Gł. a następnie członka honorowego, był Prof. Dziewoński szczególnie czynny na terenie Oddziału Śląsko-Krakowskiego, pełniąc przez kilkanaście lat z rzędu obowiązki prezesa tego Oddziału i dbając o maksimum żywotności Oddziału zwłaszcza na odcinku odczytowym. Sam świecił pod tym względem najpiękniejszym przykładem.

Państwo Polskie wyróżniło Prof. Dziewońskiego nadając Mu komandorię Odrodzenia Polski i złoty Krzyż Zasługi.

Wszystkie te wyróżnienia przyjmował Prof. Dziewoński z wielkim zażenowaniem, zawsze skromnie oceniając wyniki swej pracy i unikając rozgłosu i sławy. Z tych też powodów nie przyjął ofarowanej Mu w latach przedwojennych godności rektora U. J., uważając, że na nią nie zasłużył. Wystarczającą nagrodą było dla Niego zadowolenie odczuwane w pracy naukowej i widok rozwijających się pod Jego okiem młodych adeptów nauki, których liczne rzesze przyciągała wybitna indywidualność Profesora, Jego głęboka i rozległa wiedza oraz zawsze bogaty skarbiec pomysłów naukowych. Nikt chętny do pracy nie odszedł od Profesora bez tematu, chyba wtedy, gdy już techniczne względy jak brak miejsc w pracowniach, stanęły na przeszkodzie. W ten sposób rozwinęła się jedna z najżywotniejszych placówek naukowych chemicznych w Polsce, nosząca nieoficjalną nazwę „szkoły Prof. Dziewońskiego". Wykonywane w niej prace posuwały się żywo, do czego przyczyniał się niewątpliwie przykład Profesora, będącego uosobieniem pracowitości. Wypełnienie życia pracą uważał On za jeden z najpierwszych ideałów, a na korzyść pracy odmówił sobie niejednej chwili wypoczynku. Odnoszenie się Profesora do współpracowników nacechowane było zawsze serdecznością i życzliwością. Już za swych studenckich czasów w Politechnice Lwowskiej szedł Dziewoński w szeregach młodzieży postępowej i całe życie pozostał owiany duchem szlachetnie pojętego demokratyzmu. Z dumą podkreślał swe sympatie dla proletariatu, oparte na zasadzie szanowania bliźniego bez względu na taką czy inną jego pozycję społeczną. Toteż i swoich współpracowników w Uniwersytecie oceniał wyłącznie według ich zalet charakteru i umysłu. Wrażliwy na ludzką biedę szedł z pomocą niezamożnym a kochającym pracę studentom, pilnie wyszukując dla nich źródła zasiłków i subwencyj, a niekiedy pomagając im z własnych funduszów.

Jego cecha ludzkiego podejścia do bliźniego ujawniła się może najdobitniej podczas wspólnej naszej niewoli w obozie konc. w Oranienburgu. Straszne warunki bytowania prowadziły czasem do zwątpienia, rozpaczy i załamania się niektórych słabszych jednostek, albo do zasklepienia się w skorupie egoizmu. Prof. Dziewoński bronił się, nie dopuszczając czarnych myśli, ale broniąc samego siebie nie zapominał o innych, krzepiąc słabszych i upadających na duchu kolegów słowem łagodnym, posiadającym jednak dziwną siłę przekonywującą. Leczył swym niewzruszonym optymizmem i silną wiarą w szybki koniec barbarzyństwa niemieckiego, niejednemu też załamaniu się swych bliźnich zdążył zapobiec.

Był to nie tylko wybitny uczony ale i szlachetny człowiek, w tych też dwóch krótkich i prostych pojęciach „Uczony i Człowiek" możnaby zamknąć ocenę Zmarłego.

Pamięć Jego żyć będzie w Nauce Polskiej, a my wszyscy, co mamy zaszczyt nazywać się Jego uczniami, pamięć tę szczególnie kultywować będziemy, wdzięczni Mu za podzielenie się z nami darami swego umysłu i wszczepienie w nas ideału pracy naukowej.

Resumé.

Dans une note biographique l'auteur décrit le cours des études et les etapes de la carrière scientifique de Prof. Charles Dziewoński, Membre d'Honneur de la Société Chimique de Pologne, prisonnier allemand en 1939, défunt en 1943. Une liste des publications de l'éminent savant complète cette note.

BIBLIOGRAFIA PRAC KAROLA DZIEWOŃSKIEGO.

1) O dekacyklenie (trójnaftylenobenzclu), nowym węglowodorze aromatycznym i czerwonym związku siarkowym: dwunaftylenotiofenie. Cz. I. Rozprawy Wydz. Mat.-Przyr. P. A. U. 1903, **43**, 3—19. Bull. Ac. Pol. 1903, 77—82. Bull. Soc. Chim. 1903, 374—385.

2) O dekacyklenie (trójnaftylenobenzolu), nowym węglowodorze aromatycznym i czerwonym związku siarkowym: dwunaftylenotiofenie. Cz. II. Rozprawy Wydz. Mat.-Przyr. P. A. U. 1904, 44, 3—13. Ber. 1903, **36**, 3768—3774.

3) (Wspólnie z Bachmannem): Quelques essais sur l'élévation moléculaire constante du point d'ebullition du nitrobenzène. Bull. Soc. Chim. 1903, 385—388. Ber. 1903, **36**, 971—974.

4) O trójbenzylodekacyklenie, nowym węglowodorze aromatycznym i dwubenzylodwunaftylenotiofenie, Bull. Ac. Pol. 1904, 201—207. Bull. Soc. Chim. 1904, 925—932.

5) O fenylacenaftylmetanie, nowym węglowodorze aromatycznym. Rozprawy Wydz. Mat.-Przyr. P. A. U. 1904, 3—13. Bull. Ac. Pol. 1904, 36—41. Bull. Soc. Chim. 1904, 373—381.

6) (Wspólnie z M. Wechslerem): O budowie β-fenyloacenaftylometanu i jego pochodnych kwasu β-benzylonaftalowego i kwasu β-benzoilonaftalowego. Bull. Ac. Pol. 1904, 208—211. Bull. de la Soc. Chim. 1904, 922—924.

7) (Wspólnie z E. Noeltingiem): Zur Kenntnis der Rhodamine. T. I. Ber. 1905, 3516—3527.

8) (Wspólnie z E. Noeltingiem): Zur Kenntnis der Rhodamine. T. II. Ber. 1906, 2744—2749.

9) O nitrozaminie p-nitro-o-anizydyny i jego zastosowaniu w druku tkanin. Chemik Polski 1909. Zeit. f. Farben-Industrie, 1909, 1—4.

10) (Wspólnie z G. Rapalskim): O przemianie fotochemicznej acenaftylenu. Cz. I.: Synteza heptacyklenu. Bull. Ac. Pol. 1912, 714—720. Ber. 1912, 2491—2495.

11) (Wspólnie z C. Paschalskim): O przemianie fotochemicznej acenaftylenu. Cz. II.: Synteza dwu stereoizomerycznych heptacyklenów. Bull. Ac. Pol. 1913, 326—334. Ber. 1913, 1988—1992.

12) O budowie dekacyklenu. Bull. Ac. Pol. 1913, 462—470. Ber. 1913, 2156—2162.

13) (Wspólnie z Z. Leyko): O termochemicznej przemianie acenaftylenu i syntezie kilku węglowodorów wielocząsteczkowych. Bull. Ac. Pol. 1914, 281—295. Ber. 1914, 1679—1690.

14) (Wspólnie z C. Paschalskim): O izomerii heptacyklenów i o nowym węglowodorze biacenaftylu. Bull. Ac. Pol. 1915, 380—383. Ber. 1914, 2680—2686.

15) (Wspólnie z J. Dolińskim): O nowym węglowodorze: biacenaftylidenie. Bull. Ac. Pol. 1915, 389—398. Ber. 1915, 1917—1931.

16) (Wspólnie z J. Dolińskim): O biacenaftylidenie II. Bull. Ac. Pol. 1915, 44—51.

17) (Wspólnie z J. Podgórską): O budowie dekacyklenu II. Bull. Ac. Pol. 1915, 8—17.

18) (Wspólnie z Z. Leyko): O dehydrogenizacji acenaftenu. Bull. Ac. Pol. 1916, 169—177.

19) (Wspólnie z S. Suknarowskim): O nowej metodzie dehydrogenizacji. Synteza dekacyklenu, fluorenu i chlorenu, węglowodoru barwy zielonej. Rozprawy Wydz. Mat.-Przyr. P. A. U. 1918, 3—14. Bull. Ac. Pol. 1917, 249—259. Ber. 1918, 457—465.

20) O trzech nowych węglowodorach osobliwych: leukacenie, rodacenie i chalkacenie i ich pochodnych. Bull. Ac. Pol. 1919, 99—122. Ber. 1920, 2173—2192.

21) (Wsp. z J. Suszko): O przemianie pyrogenicznej fluorenu i nowej syntezie rubicenu, oraz dwu innych węglowodorów wielordzeniowych: dwuhydrorubicenu i dwufluorenylenu. Bull. Ac. Pol. 1921, 67—89. Roczniki Chem., 1921, 387—410.

22) (Wsp. z J. Suszko): Ze studiów nad dekacyklenem. I. O redukcji dekacyklenu i nowych węglowodorach jego pochodnych wodorowych. Bull. Ac. Pol. 1923, 17—24. Roczniki Chem., 1924, 3—15.

23) (Wsp. z T. Stołyhwo): Studia nad acenaftenem. I. Bull. Ac. Pol. 1924, 159—176. Ber. 1924, 1531—1540.

24) (Wsp. T. Stołyhwo): O trzech izomerycznych kwasach oksynaftalowych i ich pochodnych azowych. Przyczynek do znajomości anormalnych reakcji sprzęgania w dziedzinie związków grupy naftalinu. Bull. Ac. Pol. 1924, 177—188. Ber. 1924, 1540—1546.

25) (Wsp. z J. Suszko): Z badań nad fluorocyklenem. Bull. Ac. Pol. 1924, 429—443. Ber. 1925, 723—732.

26) (Wsp. z J. Schoenówną i E. Waldmannem): O pochodnych β-metylonaftalinu. Bull. Ac. Pol. 1925, 56—68. Ber. 1925, 1211. 1218.

27) (Wsp. z M. Rychlikiem): O fenylo-α-acenaftyloketonie i fenylo-acenaftylometanie. Bull. Ac. Pol. 1925, 179—196. Ber. 1925, 2239—2249.

28) (Wsp. z J. Pochwalskim): Ze studiów nad dekacyklenem II. O kwasie dekacyklenotrójsulfonowym i związkach pochodnych jego przemian. Bull. Ac. Pol. 1925, 165—178.

29) (Wsp. z J. Suszko): Die Zusammensetzung des Rubicens. Ber. 1925, 2544—2546.

30) (Wsp. z T. Lityńskim): O biacenie i jego pochodnych ketonowych. Bull. Ac. Pol. 1925, 197—205. Roczniki Chem., 1926, 15—22. Ber. 1925, 2539—2544.

31) (Wsp. z H. Gallitzerówną i A. Kocwą): Badania konstytucyjne w dziedzinie połączeń pochodnych acenaftenu i naftalenu. Bull. Ac. Pol. 1926, 210—242.

POLITECHNIKA ŚLĄSKA BIBLIOTEKA GŁÓWNA

32) (Wsp. z T. Orzelskim): Badania nad acetonaftenem. III. Kwasy acenafteno-sulfonowe, ich pochodne nitrowe i aminowe. Bull. Ac. Pol. 1926, 347—359.
33) (Wsp. z M. Zakrzewską-Baranowską): Badania nad acenaftenem. IV. O chloroacenaftenie i jego przemianach. Bull. Ac. Pol. 1927, 65—79.
34) (Wsp. z E. Rittem): Studia nad beta-metylonaftalenem II. Syntezy węglowodorów typu benzantracenu. Bull. Ac. Pol. 1927, 181—192.
35) (Wsp. z S. Dziecielewskim): Z badań nad alfa-benzylonaftalenem I. O kwasie 1-benzylo-4-naftalenosulfonowym. Bull. Ac. Pol. 1927, 273—286.
36) (Wsp. z A. Loewenhofem): O połączeniach typu kwasu 2-naftylo-1-sulfonowego. Bull. Ac. Pol. 1927, 521—539.
37) (Wsp. z K. Leonhardem): O alfa i beta-fenylo-acenaftylometanie. Bull. Ac. Pol. 1927, 99—110.
38) (Wsp. z M. Pankiem): O syntezie dwóch węglowodorów wielordzeniowych, pochodnych fluorenu i metanu. Bull.Ac. Pol. 1928, 745—751.
39) (Wsp. z J. Moszewem): O peri-dwubenzylonaftalenie i dwóch innych izomerycznych węglowodorach. Bull. Ac. Pol. 1928, 283—291. Roczniki Chem., 9, 361—370 (1929).
40) (Wsp. z A. Kocwą): Z badań nad pochodnymi kwasu naftalowego. Bull. Ac. Pol. 1928, 405—440.
41) (Wsp. z O. Geschwindówną i L. Schimmerem): Dalsze badania nad pochodnymi kwasu naftalowego. Bull. Ac. Pol. 1928, 507—522.
42) (Wsp. z A. Wulffsohnem): Z badań nad beta-metylonaftalenem III. Synteza kwasu 2-metylo-8-naftalenosulfonowego. Bull. Ac. Pol. 1929, 144—148.
43) (Wsp. z M. Russockim): O pochodnych dwufenyloaminu. Bul. Ac. Pol. 1929, 506—527.
44) (Wsp. z T. Waszkowskim): O pochodnych alfa-metylonaftalenu. Bull. Ac. Pol. 1929, 604—610.
45) (Wsp: z S. Lepiankiewiczem, J. Moszewem i L. Suchenim): O 1,-4-dwubenzylonaftalenie i pokrewnych połączeniach ketonowych. Bull. Ac. Pol. 1929, 650—657.
46) (Wsp. z A. Glasnerówną i J. Schoenówną): O pochodnych alfa-bromoacenaftenu. Bull. Ac. Pol. 1929, 636—649.
47) (Wsp. z J. Auerbachem i J. Moszewem): O połączeniach peri-benzoilo i benzylo-pochodnych naftalenu. Bull. Ac. Pol. 1929, 658—663.
48) (Wsp. z J. Reissem): O ketonach pochodnych utlenienia alfa-acetoacenaftenu. Bull. Ac. Pol. 1930, 62—65.
49) (Wsp. z J. Moszewem): O syntezie acetylowych pochodnych 1-benzylonaftalenu I. O 1-benzylo-4-acetonaftalenie. Bull. Ac. Pol. 1930, 66—71.
50) (Wsp. z Cz. Baranieckim i L. Sternbachem): O nowej metodzie syntezy barwików typu tioindyga. Bull. Ac. Pol. 1930, 198—202.
51) (Wsp. z A. Obtulowiczem): O pochodnych benzoilowych fluorenu. Synteza 2, 7-dwubenzoilofluorenu. Bull. Ac. Pol. 1930, 399—406.
52) (Wsp. z B. Grünbergiem i J. Schoenówną): Ze studiów nad kwasami acenaftenosulfonowymi I. O pochodnych kwasu acenafteno-3-sulfonowego. Bull. Ac. Pol. 1930, 518—528.
53) (Wsp. z J. Schnayderem): Dalsze studia w grupie fluorenu. Syntezy ketonów: 2-acetofluorenu i 2, 7-dwuacetofluorenu. Bull. Ac. Pol. 1930, 529—535. Roczniki Chem., **11**, 407—414 (1931).
54) (Wsp. z L. Sternbachem): Dalsze studia nad ketonami grupy nafta-

lenu. Z badań nad izomerycznymi bromo-metylonaftylo-ketonami. Bull. Ac. Pol. 1931, 59—68.

55) (Wsp. z J. Moszewem): O syntezie etylo-alfa-acenaftyloketonu (alfa-propionylo-acenaftenu). Bull. Ac. Pol. 1931, 158—164.

56) (Wsp. z J. Spirerem): Studia nad wieloketonami w grupie acenaftenu I. O dwóch izomerycznych dwumetylo-acenaftylo-dwuketonach (4,5 i 2,7-dwuacetyloacenaftenach). Bull. Ac. Pol. 1931, 232-241.

57) (Wsp. z J. Moszewem): Studia nad wieloketonami w grupie acenaftenu II. O dwuetylo-4,5-acenaftyloketonie (alfa-alfa-dwupropionyloacenaftenie). Bull. Ac. Pol. 1931, 242—246. Roczniki Chem. 1931, 415—425.

58) (Wsp. z J. Moszewem): Studia syntetyczno-konstytucyjne w grupie naftalenu. Nowe węglowodory i ketony, pochodne 1-fenylo-naftylometanu (1-benzylonaftalenu) i 1-fenylo-naftyloketonu (1-benzoilonaftalenu). Roczniki Chem., 1931, 169—192.

59) (Wsp. z J. Krasowską i J. Schoenówną): Studia nad kwasami acenaftenosulfonowymi II. O pochodnych kwasu acenafteno-5-sulfonowego. Bull. Ac. Pol. 1931, 400—405.

60) (Wsp. z St. Pizoniem): O nowym sposobie syntezy dwunafto-γ-pyronu (1,2,7,8-dwubenzoksantonu). Bull. Ac. Pol. 1931, 406—410.

61) (Wsp. z Z. Olszewskim i Wł. Kahlem): Studia w grupie kwasu naftalowego. III. O przemianach kwasu 3-hydroksynaftalowego. Bull. Ac. Pol. 1931, 531—545. Roczniki Chem. 1931, 870.

62) (Wsp. z Z. Reicherem): Studia nad 2-benzylofluorenem. Bull. Ac. Pol. 1931, 643—652.

63) (Wsp. z J. Krasowską i J. Schoenówną): Ze studiów nad kwasami acenaftenosulfonowemi. II. O pochodnych kwasu acenafteno-α-sulfonowego. Bull. Ac. Pol. 1931, 400—405.

64) (Wsp. z St. Wodełskim): Syntezy węglowodorów (typu 2,6- i 2,7-dwubenzylonaftalenu) i ketonów pochodnych typu β, β-naftalenu. Bull. Ac. Pol. 1931, 115—127. Roczniki Chem. 1932, 366—377.

65) (Wsp. z J. Schweigerem): Syntezy ketonów: 2-propionylofluorenu i 2,7-dwupropionylofluorenu. Bull. Ac. Pol. 1932, 293—299.

66) (Wsp. z S. Piaseckim): Badania nad utlenianiem acetoacenaftenu. Bull. Ac. Pol. 1932, 288—292.

67) (Wsp. z J. Moszewem): O nowej metodzie syntezy połączeń grupy chinoliny. I. Bull. Ac. Pol. 1932, 383—395.

68) (Wsp. z M. Brandem): Syntezy pochodnych acetylowych β-metylonaftalenu. Bull. Ac. Pol. 1933, 99—107. Roczniki Chem. 1932, 693—701.

69) (Wsp. z J. Moszewem, G. Dortheimerówną, W. Różyckim): O nowej metodzie syntezy połączeń grupy chinoliny. II. Bull. Ac. Pol. 1933, 182—193. Roczniki Chem. 1932, 925—935.

70) (Wsp. z Sz. Piaseckim): O sulfonowych pochodnych acenaftenchinonu. Bull. Ac. Pol. 1933,108—115.

71) (Wsp. z Z. Zalewską): O nowym sposobie syntezy α-β-dwunafto-γ-pyronu. Bull. Ac. Pol. 1933, 116—118.

72) (Wsp. z M. Dominikówną, L. Gałuszką i W. Mużem): Syntezy ketonów i węglowodorów pochodnych 2-benzylofluorenu i 2-benzoilofluorenu. Bull. Ac. Pol. 1933, 206—214. Roczniki Chem. 1933, 283—292.

73) (Wsp. z W. Kahlem, W. Kaczorowską i A. Wulffsohnem):

O syntezach 4,4'-dwuacenaftylometanu i 4,4'-dwuacenaftyloketonu oraz o reakcjach ich utlenienia. Bull. Ac. Pol. 1933, 432—436. Roczniki Chem. 1933, 370—374.

74) (Wsp. z L. Sternbachem): O działaniu chlorku benzoilu na α-naftylaminę. Bull. Ac. Pol. 1933, 416—431. Roczniki Chem. 1933, 704—719.

75) (Wsp. z J. Mayerem): O nowej metodzie syntezy połączeń grupy chinoliny. III. Bull. Ac. Pol. 1933, 432—436. Roczniki Chem. 1933, 370—374.

76) (Wsp. z J. Moszewem, T. Chechlińskim i I. Pietrzykowską): O nowej metodzie syntezy połączeń grupy chinoliny. IV. Bull. Ac. Pol. 1933, 437—446. Roczniki Chem. 1933, 530—539.

77) (Wsp. z St. Pizoniem i M. Mazurkiewiczówną): Studia nad sym. α-β-dwunafto-γ-pyronem. Bull. Ac. Pol. 1933, 560—565.

78) (Wsp. z St. Pizoniem): O dwóch izomerycznych α-β-dwunaftopyranach. Bull. Ac. Pol. 1933,566—572.

79) (Wsp. z T. Dużykiem): O reakcjach chlorku kwasu chlorooctowego z β-naftolem. Bull. Ac. Pol. 1934, 81—89. Roczniki Chem. 1934, 1144—1151.

80) (Wsp. z St. Kuzdrzałem i J. Mayerem): Studia nad utlenianiem 2,7-dwuacetofluorenu. Bull. Ac. Pol. 1934, 348—353.

81) (Wsp. z J. Moszewem, J. Maksymowiczem i P. Trzęsińskim): O nowej metodzie syntezy połączeń grupy chinoliny. V. Bull. Ac. Pol. 1934, 190—195.

82) (Wsp. z L. Kwiecińskim i L. Sternbachem): Studia nad 1-fenylo-2-aminonaftyloketonem. Bull. Ac. Pol. 1934, 329—337. Roczniki Chem. 1934, 1136—1143.

83) (Wsp. z J. Mayerem): O nowej metodzie syntezy połączeń grupy chinoliny. VI. Bull. Ac. Pol. 1934, 338—347. Roczniki Chem. 1934, 1158—1164.

84) (Wsp. z W. Kahlem). Studia nad reakcjami tzw. merkuryzacji i degradacji kwasów wielokarbonowych. Bull. Ac. Pol. 1934, 394—397. Roczniki Chem. 1935, 88—91.

85) (Wsp. z Cz. Draganem): O nowej metodzie otrzymywania połączeń typu 1-alkilo-2-hydroksynaftalenów. Bull. Ac. Pol. 1934, 398—401. Roczniki Chem. 1935, 198—201.

86) (Wsp. z J. Schoenówną): O reakcjach dwuarylotiomoczników z ketonami alicyklicznemi. I. Bull. Ac. Pol. 1934, 448—454.

87) (Wsp. z J. Moszewem): Syntezy i przemiany nowych typów połączeń pochodnych 2-fenylochinoliny. Roczniki Chem. 1934, 1123—1135.

88) (Wsp. z L. Sternbachem): O reakcji chlorku benzoilu z α-naftylaminą. Bull. Ac. Pol. 1935, 327—332.

89) (Wsp. z L. Sternbachem): Dalsze studia nad reakcjami chlorku benzoilu z aminami aromatycznymi i nad ich produktami, połączeniami grupy chinazoliny. Bull. Ac. Pol. 1935, 333—348.

90) (Wsp. z M. Otto): Z badań nad α-metylonaftalenem. II. Bull. Ac. Pol. 1935, 201—208.

91) (Wsp. z L. Gizlerem i J. Moszewem): Reakcje ketonów typu acetofenonu z dwuarylowymi mieszanymi pochodnymi tiomocznika. Bull. Ac. Pol. 1935, 448—456. Roczniki Chem. 1935, 400—407.

92) (Wsp. z J. Kowalczykiem): Z badań nad α-metylonaftalenem. III. Bull. Ac. Pol. 1935, 559—563.

93) (Wsp. z K. Bernakiewiczem i L. Gizlerem): O reakcjach aryloalkiloketonów z tiomocznikiem. Bull. Ac. Pol. 1935, 564—571.
94) (Wsp. z T. Majewiczem i L. Schimmerem): Dalsze badania nad pochodnymi dwupodstawnymi kwasu naftalowego. Bull. Ac. Pol. 1936, 43—55.
95) (Wsp. z J. Moszewem): Reakcje metylo-m-ksyliloketonu z pochodnymi tiomocznika. Bull. Ac. Pol. 1936, 258—265.
96) (Wsp. z W. Dymkiem): Nowa metoda otrzymywania połączeń typu 2, 4-dwufenyloaminochinolin. Bull. Ac. Pol. 1936, 413—420.
97) (Wsp. z L. Sternbachem i A. Strauchenem): O reakcjach ß-naftylaminy z tiomocznikiem. Bull. Ac. Pol. 1936, 493—500.
98) (Wsp. z L. Sternbachem): Studia nad pyrenem. I. Bull. Ac. Pol. 1937, 81.
99) (Wsp. z L. Gizlerem): Syntezy i przemiany fluorocyklenu. Bull. Ac. Pol. 1937, 441.
100) (Wsp. z W. Gumułką i J. Moszewem): Dalsze studia nad otrzymywaniem i przemianami połączeń typu 2-arylo-4-aryloaminochinolin. Bull. Ac. Pol. 1937, 555.
101) (Wsp. z P. Trzęsińskim): Studia nad pyrenem II. Bull. Ac. Pol. 1937, 579.
102) (Wsp. z W. Dymkiem): Syntezy 2,-4-dwuaryloaminochinolin. Bull. Ac. Pol. 1938, 236.
103) (Wsp. z M. Marusińską): Z badań nad 1-metylo-4-acetylonatalenem. Bull. Ac. Pol. 1938, 316.
104) (Wsp. z K. Stecem i P. Zagałą): Studia nad ketonami, pochodnymi 2,-6-dwumetylonaftalenu. Bull. Ac. Pol. 1938, 324.
105) (Wsp. z M. Marusińską i J. Moszewem): O połączeniach pochodnych 2-naftylo-4-aryloaminochinoliny. Bull. Ac. Pol. 1938, 331.
106) (Wsp. z T. Chomikiem): Dalsze studia w grupie α-ß-dwunafto-γ-pyronu. Bull. Ac. Pol. 1938, 541.
107) (Wsp. z E. Cholewą): Syntezy połączeń typu chinolino-chinoliny. Bull. Ac. Pol. 1938, 551.
108) (Wsp. z Z. Albinem i P. Trzęsińskim): Studia nad pyrenem. III. Bull. Ac. Pol. 1938.
109) (Wsp. z W. Dymkiem i J. Moszewem): Dalsze syntezy i przemiany połączeń typu 2-arylo-4-aryloaminochinolin. Bull. Ac. Pol. 1939, stron 17.
110) (Wsp. z W. Dymkiem): O syntezach połączeń typu 2, 3, 2', 3'-chinolino-chinoliny czyli 10, 11-dwuazanaftacenu. Bull. Ac. Pol. 1939, stron 17.
111) (Wsp. z J. Moszewem): O pochodnych benzylowych 2-metylonaftalenu i 2, 6-dwumetylonaftalenu i ich przemianach pyrolitycznych. Bull. Ac. Pol. 1939, stron 14.

W. TRZEBIATOWSKI, H. PŁOSZEK i J. ŁOBZOWSKI

ANALIZA RENTGENOGRAFICZNA UKŁADÓW CHROM-MOLIBDEN i CHROM-WOLFRAM. *)

X-rays Examination of the System Cr—Mo and Cr—W.

(Otrzymano dn. 3. VI. 1946).

Badania nad stopami chromu z molibdenem względnie chromu z wolframem są ze względu na liczne trudności eksperymentalne jak wysokie temperatury topnienia składników oraz łatwe reagowanie z tlenem, azotem i materiałami ceramicznymi stosunkowo nieliczne. Przeprowadzano je przeważnie na materiale niezbyt czystym, zawierającym węgiel lub aluminium, co musiało ujemnie wpływać na uzyskane wyniki. Pierwsza notatka o stopach chromu z molibdenem względnie z wolframem pochodzi od C. L. Sargenta[1]), który stwierdził, że metale te powstające przy redukcji ich tlenków za pomocą węgla łatwo dają stopy. Systematycznie badał stopy Cr—Mo E. Siedschlag[2]), który zapomocą analizy termicznej i mikrografii stwierdził mieszaninę eutektyczną przy 1460° i 22,7% Mo. Sposób wykonania jego doświadczeń, jakoteż zanieczyszczony chrom stonowany w stopach, czyni wyniki te wątpliwymi. Z kolei układ poddany był badaniom rentgenograficznym przez nas *) i przez A. Schneidera i O. Kubaschewskiego[3]), przyczem wyniki tych badań zgodnie zaprzeczyły poglądom E. Siedschlaga.

Układ chrom-wolfram badany był zapomocą analizy termicznej, mikroskopowej i rentgenograficznej przez S. Isada, H. Asada i S. Higasimura[4]), jednakże stopy przygotowano na drodze aluminotermicznej, co doprowadziło do zawartości aluminium sięgającej niekiedy 6%. W rezultacie swych badań autorzy doszli do wniosku, iż chrom z wolframem tworzą eutektyk położony przy 35% W. Składa się on z granicznych roztworów stałych zawierających ok. 32% wolframu w chromie oraz ok. 26% chromu w wolframie. Odrębne wyniki badań na drodze rentgenograficznej osiągnęli w międzyczasie A. Schneider i O. Kubaschewski[3]). Stwierdzili oni w stopach, bądź to wytopionych (>50% Cr), bądź też spiekanych z czystych składników w atmosferze wodorowej pieca Tammanna, egzystencję nieograniczonych roztworów stałych między obu składnikami. W pracy niniejszej zdołano dzięki zastosowaniu metod ceramiki metalowej oraz długotrwałych okresów wyżarzeń usunąć dotychczasowe sprzeczności w poglądach na budowę stopów chromu z wolframem.

*) Praca niniejsza ukończona została w r. 1939. Krótka notatka o wynikach badań nad układem Cr—Mo ukazała się w Naturwissenschaften 26 462 (1938).

CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA.

1. Przygotowanie próbek. Jako materiał wyjściowy dla sporządzenia stopów stosowano składniki w najwyższej dostępnej czystości. Początkowo stosowano chrom elektrolityczny. Ze względu na trudności występujące przy proszkowaniu tego nader twardego materiału, do dalszych badań użyo chromu dostarczonego pod postacią nader delikatnego pyłu (IGF). Jedyne zanieczyszczenie stanowiła zawartość niespełna 1% Cr_2O_3. Molibden i wolfram były w najczystszym gatunku. Dla usunięcia resztek tlenków redukowano je wodorem w temperaturze 1000° względnie 1100°. Wodór do tego celu był starannie oczyszczony od tlenu, wilgoci i azotu. Stosowano kolejno katalizator palladowy, układ płóczek z kwasem siarkowym i chromowym, pięciotlenek fosforu i ogrzany magnez metaliczny aktywowany sodem.

Z tych materałów sporządzono przez odważenie mieszaniny we wzajemnym stosunku ilościowym co 10%-atomowych. Dokładne wymieszanie składników przeprowadzono na drodze mechanicznej. Mieszaninę poddawano następnie w odpowiednich matrycach ze stali hartowanej prasowaniu pod ciśnieniem 2—5000 atm.[5]). Uzyskiwano pastylki średnicy i wysokości 10 mm, a dla stopów chromu z molibdenem także pręty wymiarów 4×3×50 mm. Pierwsze służyły do badań rentgenograficznych, drugie dla oznaczania punktów topnienia. Wstępne spiekanie próbek odbyło się przez przeciąg 2 godzin w temperaturze 1000 względnie 1100° w atmosferze oczyszczonego, jak wyżej podano, wodoru.

2. Homogenizacja próbek. Próbki przeznaczone do badań rentgenograficznych poddano dalszej homogenizacji trwającej 5—8 godzin w temperaturze 1430° w piecu Tammanna, umieszczając je w rurze korundowej przez którą przepływał strumień oczyszczonego wodoru. Studzenie nastąpiło przez wyłączenie prądu. W ten sposób otrzymane próbki stopów po rozdrobnieniu na kilka części można było z kolei poddać długotrwałym wyżarzaniom, mającym na celu osiągnięcie zdefiniowanych stanów równowag. Program wyżarzań ujęty jest w tab. 1.

Tablica 1.

Temp. wyżarzeń	Czas	Studzenie	Rodzaj i skład próbek Cr—Mo	Cr—W
600°	1.500 godz.	szybkie w H_2O	10,20, ... 90 at—% Mo	10,20, ... 90 at—% W
1.000°	350 „	„ „ „	„ „ „ „	„ „ „ „
1.200°	240 „	„ „ „	„ „ „ „	„ „ „ „
1.430°	7 „	„ „ „	„ „ „ „	„ „ „ „
1.700°	7 „	szybkie w H_2	„ „ „ „	„ „ „ „

Odłamki próbek zatopione były w ewakuowanych rurkach kwarcowych, które po ukończeniu homogenizacji wrzucano do wody. Jedynie przy 1700° ogrzewano je na łódce korundowej w strumieniu wodoru, a studzenie odbyło się przez wysunięcie łódki do zimnej części rury.

3. Oznaczenie punktów topnienia stopów Cr—Mo i ich analiza chem. Do tego celu służyły próbki w kształcie prętów umocnione przez dodatkowe wyżarzenie w rurze korundowej w strumieniu wodoru przy 1200°. Przetapiano je bezpośrednio nisko-napiętym prądem elektr., obserwując temperaturę wycechowanym mikropyrometrem. Do tego celu służyła aparatura podobna do zaproponowanej przez Agtego [6]), lecz ulepszona. Próbka znajdowała się w dwu masywnych uchwytach z molibdenu doprowadzających prąd elektryczny, przy czym jeden biegun prądu doprowadzony był za pośrednictwem miedzianej sprężyny, podążającej za zmianami długości próbki w czasie ogrzewania. Całość znajdowała się w kolbie z twardego szkła pojemności 6 l, która zapomocą płaskiego szlifu i uszczelki gumowej połączona była z podstawą metalową zawierającą doprowadzenie prądu. Ogrzewanie i przetapianie próbek odbywało się w atmosferze oczyszczonego wodoru pod ciśnieniem 180—200 mm Hg. Mikropyrometrem obserwowano niewielkie nawiercenie próbki, co pozwala na bezpośrednie odczytanie prawdziwej temperatury.

Wobec wysokiej prężności par chromu ulatniającego się w czasie ogrzewania zachodziła konieczność zorientowania się o zmianach składu ilościowego próbek przetopionych. Substancję do analizy pobierano z miejsca przetopienia. Próbkę rozkładano przez stopnienie z nadtlenkiem sodu, po czym oznaczano chrom potencjometrycznie metodą podaną przez jednego z nas [7]). W pozostałych próbkach analiza chem. okazała się zbędną, gdyż w granicach błędu analitycznego nie zmieniały się one w czasie homogenizacji swego składu.

4. Analiza rentgenograficzna. Próbki stopów gotowe do analizy strukturalnej zostały sproszkowane i przesiane przez delikatną gazę, po czym w zwykły sposób przygotowano z nich preparaty do zdjęć w kamerze cylindrycznej. Średnicę jej (57,6 mm) wycechowano zapomocą pyłu diamentowego [8]). Wobec małej średnicy preparatu (stosowano napyloną pałeczkę szklaną średnicy 0,1—0,2 mm) zbędne były poprawki na absorbcję, a stałe sieciowe wyliczano z linij o możliwie najwyższym kącie odbłysku. Stosowano promieniowanie CuK_α z filtrem niklowym. Przy naświetlaniu preparatów o większej zawartości chromu, chroniono film zapomocą folii aluminiowej odpowiedniej grubości przed nadmiernym promieniowaniem rozproszonym. Czasy ekspozycji wynosiły 1/2—3/2 godzin.

WYNIKI BADAŃ.

1) *Układ Cr—Mo.*

a) Oznaczenie punktów topnienia. Wyniki pomiarów przedstawione są w tab. 2. Część próbek nieobjętych spisem uległa w czasie ogrzewania zerwaniu przed osiągnięciem punktu topnienia. Molibden powoduje początkowo obniżenie temperatury topnienia chromu, doprowadzając do wytworzenia minimum w okolicach 15 at-% Mo.

Tablica 2.

Skład próbki według naważenia	analizy chem. at—% Mo	Temp. top.
0	—	1,770°
15	15,5	1,700
35	35,1	1,730
40	41,0	1,800
50	53,0	1,825
60	62,1	1,910
75	77,2	2,080
80	85,4	2,200
100	—	2,520

b) Analiza rentgenograficzna. Wszystkie bez wyjątku diagramy rentg. okazały się jednofazowe, odpowiadają zatem nieograniczonym roztworom stałym obu składników. Wymiary elementarnych przestrzennie-centrowanych komórek sieciowych zmieniają się w sposób regularny ze składem atomowym stopów. Dane liczbowe podaje tablica 3. Stałe sieciowe stopów tego samego składu ilościowego wykazują niekiedy różnice dochodzące do 0,01 A. Nie mają one jednak biegu systematycznego, któryby mógł wskazywać na początek rozmieszania roztworów stałych. Przyczyna ich leży w niedokładności odczytu rentgenogramu, spowodowanej pewnym rozmyciem ostatnich linij.

Tablica 3.

At — % Mo	Temp. homogenizacji		
	1,700°	1,000°	600°
0	2,878	2,878	2,878
10	2,913	2,915	2,916
20	2,946	2,947	2,947
30	2,974	2,977	2,977
40	3,003	3,009	3,008
50	3,030	3,033	3,035
60	3,055	3,063	3,058
70	3,080	3,090	3,087
80	3,102	3,108	3,109
90	3,122	3,129	3,127
100	3,144	3,144	3,144

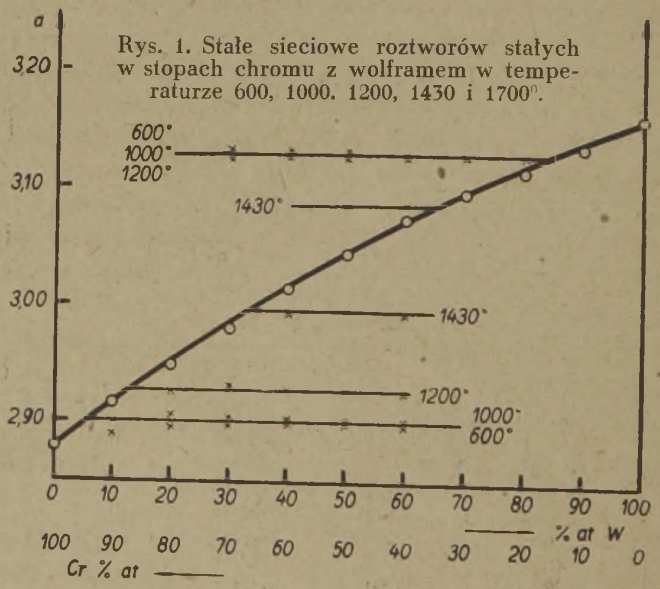
2) *Układ Cr—W.*

Analiza rentgenowska powyższych stopów dała w porównaniu z układem Cr—Mo odmienny obraz. Okazało się, że w temperaturze 1700° oba składniki tworzą wprawdzie nieprzerwany ciąg roztworów stałych, lecz w niższych temperaturach następuje rozmieszanie z utworzeniem dwu granicznych roztworów stałych. Wyniki tych badań podaje tab. 4.

Tablica 4.

At—% W	1,700°	1,430°		1,200°		1,000°		600°	
0	2,878	2,878	—	2,878	—	2,878	—	2,878	—
10	2,916	2,913	—	2,912	—	2,900	—	2,889	—
20	2,948	2,944	—	2,925	—	2,906	—	2,895	3,125
30	2,979	2,975	—	2,931	3,123	2,904	3,132	2,897	3,128
40	3,014	2,992	—	2,928	3,125	2,903	3,132	2,898	3,130
50	3,043	2,996	3,084	2,927	3,124	2,902	3,127	2,898	3,131
60	3,072	2,991	3,086	2,925	3,127	2,906	3,125	2,897	3,128
70	3,095	—	3,092	—	3,128	—	3,126	2,900	3,125
80	3,114	—	3,116	—	3,130	—	3,128	—	3,127
90	3,135	—	3,136	—	3,137	—	3,138	—	3,139
100	3,160	—	3,160	—	3,160	—	3,160	—	3,160

Wartości stałych sieciowych (rys. 1) granicznych roztworów stałych pozwalają oznaczyć wzajemne rozpuszczalności obu metali w poszczególnych temperaturach. Przez porównanie ich z biegiem stałych sieciowych roztworów nieograniczonych uzyskanych w 1700° można w przybliżeniu wyekstrapolować graficznie następujące wartości podane w tab. 5.



Rys. 1. Stałe sieciowe roztworów stałych w stopach chromu z wolframem w temperaturze 600, 1000. 1200, 1430 i 1700°.

Rozpuszczalność wzajemna wzrasta więc gwałtownie dopiero w temperaturach powyżej 1200°, doprowadzając do połączenia się obu granicznych roztworów stałych, co stwierdzono w 1700°.

Tablica 5.

Roztwory graniczne bogate w		
Temp. homog.	Cr	W
600°	5 at—% W	13 at—% Cr
1,000	6 „ „	13 „ „
1,200	12 „ „	13 „ „
1,430	34 „ „	33 „ „

DYSKUSJA.

Badania nad układem Cr—Mo dały rezultaty w międzyczasie potwierdzone w pracy A. Schneidera i O. Kubaschewskiego [3]). Zupełna wzajemna rozpuszczalność obu składników nie pozostawia już żadnych wątpliwości. Rezultąty badań stopów Cr—W dały natomiast w porównaniu z pow. autorami wyniki odmienne. Tylko w wysokich temperaturach istnieją roztwory stałe nieograniczone. Nie potwierdza się zatem istnienie eutektyku podanego przez autorów japońskich, a rozpuszczalności dla niższych temperatur odbiegają od podanych przez tych ostatnich. Autorzy ci dysponowali jednak stopami zanieczyszczonymi aluminium, a ponadto jak wynika z badań F. Weibkego i U. v. Quadta [9]); tylko stopy o nieprzekraczającej zawartości 25—30% wolframu można aluminotermicznie wytopić. Należy więc przypuszczać, że próbki bogatsze w zawartość wolframu nie znajdowały się w stanie równowagi prawdziwej, która u tych wysoko topliwych metali ustala się stosunkowo powoli.

Struktura stopów Cr—Mo i Cr—W odpowiada regułom przewidzianym dla metali izomorficznych w tej samej grupie układu okresowego [10]). Decydujący czynnik stanowi tu wielkość promieni atomowych. Wynoszą one dla Cr — 1,246, Mo — 1,359 i W — 1,367. Najmniejsza różnica istnieje zatem między molibdenem i wolframem, z kolei między chromem i molibdenem. Zgodnie z powyższym oba układy tworzą nieprzerwany ciąg roztworów stałych [11]). W układzie Cr—W, w którym różnica promieni atom. jest większa, następuje w niższych temperaturach rozdział roztworu stałego na dwa graniczne. W obu przypadkach tj. układu Cr—Mo i Cr—W sieć przestrzenna wykazuje ekspansję w porównanu do prawa Vegarda, które idealnie spełnione jest w układzie Mo—W. Podobne ekspansje stwierdzon zostały w roztworach stałych układów Mn—Cu, β—Mn—Fe i Cu—Au. Pozostałe roztwory stałe wykazują w razie zaistnienia odstępstw od prawa Vegarda z reguły kontrakcję sieci.

STRESZCZENIE.

Zapomocą analizy rentgenowskiej zbadano stopy Cr—Mo i Cr—W. Stwierdzono, iż chrom z molibdenem tworzą w całym zakresie badanych temperatur nieograniczone roztwory stałe. Oznaczono punkty topnienia szeregu stopów, ustalając ich minimum przy ok. 15 at-% Mo i 1700°.

Stopy Cr—W zachowują się odmiennie. W temperaturze 1700° stwierdzono również istnienie nieograniczonego roztworu stałego, jednakże już w 1430° wykazują one dwa graniczne roztwory stałe, których wzajemna rozpuszczalność maleje ze spadkiem temperatury. Wzajemne rozpuszczalności oznaczono w temp. 600, 1000, 1200 i 1430°. Roztwory stałe w obu układach wykazują odchylenia od prawa Vegarda w kierunku ekspansji sieci.

Katedra Chemii Nieorganicznej
Uniwersytetu i Politechniki
we Wrocławiu.

Summary.

Chromium-molybdenum and chromium-tungsten alloys were examined by means of X-ray analysis. It has been proved, that chromium forms with molybdenum an unlimited solid solution at all temperatures which were applied. The melting points of a series of alloys were determined and a minimum at 15 at% Mo and at 1700° was found.

Alloys of chromium with tungsten behave differently. An unlimited solid solution has been proved to exist at 1700°. Besides, the alloys show two limited solid solutions at 1430°, the solubility of which have been found to diminish with decrease of temperature. The mutual solubilities have further been determned at 1200, 1000 and 600°. Contrary to Vegard's law, the solid solutions show in both cases an expansion of the lattice constants.

Institute of Inorganic Chemistry
University and Institute of Technology
Wrocław (Silesia)

PRZYPISY.

1) L. Sargent, J. Am. Chem. Soc. 22, 783 (1900) — 2) E. Siedschlag, Z. anorg. Chemie 131, 191 (1923) — 3) A. Schneider i O. Kubaschewski, Z. Elektrochem. 48, 671 (1942) — 4) S. Isida, H. Asada i S. Higasimura, Rep. aeronaut. Res. Tokyo Imp. University 13, 196 (1938) Journ. Iron Steel Institute Jap. 25, 106 (1939) — 5) W. Trzebiatowski, Z. phys. Chem. B 24, 75, (1934) — 6) C. Agte, Z. angew. Chem. 52, 701 (1930) — 7) W. Trzebiatowski, Z. analyt. Chem. 82, 45 (1930) — 8) W. Trzebiatowski, Roczniki Chem. 17, 1 (1937) — 9) F. Weibke i U. v. Quadt, Z. Elektrochem. 46, 635 (1940) — 10) W. Hume-Rothery, The Structure of Metals and Alloys, London 1936 — 11) A. E. van Arkel, Physica 6, 64 (1925).

ANTONI BASIŃSKI

STUDIA NAD TRWAŁOŚCIĄ KOLOIDÓW HALOGENOWYCH SREBRA. O CZYSTYM HYDROZOLU BROMKU SREBRA.

Studies on the Stability of Colloidal Silver Halogens.
Pure Silver Bromide Sol.

(Otrzymano dn. 31. VII. 1946).

Spośród soli chlorowcowych srebra w stanie koloidalnym najtrwalszy jest jodek, odznaczający się najmniejszym iloczynem rozpuszczalności oraz najmniejszą wrażliwością na działanie światła. Dlatego też hydrozol jodku srebra doczekał się bogatej literatury, stanowiąc nadal przedmiot wyczerpujących i wszechstronnych badań, prowadzonych głównie w Laboratorium Van't Hoffa w Utrechcie przez Prof. H. R. Kruyta i Jego szkołę [1]), następnie przez A. Basińskiego [2]) i G. N. Gorochowskiego [3]). Zainteresowanie bromkiem srebra, jako objektem trudniejszym do badań, wskutek mniejszej trwałości i większej wrażliwości optycznej zolu, jest w dotychczasowej literaturze znacznie mniejsze. A i w tych nielicznych pracach, które się dotychczas ukazały, bromek srebra występuje albo w stanie zanieczyszczonym, najczęściej przez azotany, albo też w stanie zawiesiny. Tego rodzaju zole zanieczyszczone spotykamy np. zarówno w pracach Lottermosera i współpracowników [4]), jak również Langego i współpracowników [5]).

Wychodząc z założenia, że bromek srebra mógłby stanowić, ze względu na swe podobieństwo do jodku, specjalnie cenny objekt badawczy, postanowiłem przeprowadzić z tym zolem szereg badań, a przede wszystkim zatrzymać się bliżej nad zjawiskiem tak zwanej „asymetrii". Zjawisko asymetrii zostało dotychczas stwierdzone w sposób nie budzący żadnych zastrzeżeń tylko w odniesieniu do jodku srebra [6]), natomiast w odniesieniu do bromku i chlorku poddane zostało analizie jedynie w pracy mej wykonanej wspólnie z p. Sawicką [7]). Zdawałem sobie sprawę, że napotkam tutaj na większe trudności eksperymentalne niż przy jodku srebra, jednakże obserwacje wstępne doprowadziły mnie do wniosku, że badania systematyczne w tym kierunku są możliwe i celowe. Przystępując do badań nad asymetrią hydrozolu bromku srebra, byłem zmuszony opracować najpierw metodę otrzymywania tego zolu w stanie dużej czystości, oraz w możliwie dużym stężeniu. Należało poza tym określić bliżej własności i charakter otrzymanego zolu. Praca poniższa stanowi właśnie treść badań przeprowadzonych w tym kierunku.

A. SPOSÓB OTRZYMYWANIA HYDROZOLU BROMKU SREBRA.

Zol bromku srebra otrzymywałem w myśl reakcji:

$$(m+1)KBr + AgNO_3 = \overline{|AgBr|}\, mBr' \,|\, mK^{\cdot} + KNO_3,$$

dolewając wśród ciągłego mieszania i przy czerwonym oświetleniu do roztworu bromku potasowego, znajdującego się w nadmiarze, roztworu azotanu srebra.

Doświadczenia wstępne wykazały, że najlepiej się w tym celu nadają stężenia fazy rozproszonej od 40 do 60 milimoli AgBr w litrze. Większe stężenia fazy rozproszonej powodują wytrącanie się osadu, nie zwiększając ostatecznej wydajności zolu, zmniejszając natomiast stopień jego dyspersji. Najczęściej stosowałem 0,125 n. KBr, oraz 0,11 n. $AgNO_3$, mieszając równe objętości obu roztworów. Zol zaraz po otrzymaniu wlewałem do elektrodjalizatora typu P a u l y' e g o, zmodyfikowanego przez H. d e B r u y n a i S. A. T r o e l s t r a[8] i poddawałem intensywnej elektrodjalizie, wśród ciągłego mieszania. Elektrodjalizator de Bruyna-Troelstra nadaje się doskonale do przeprowadzania procesu oczyszczania, zapewniając dużą szybkość działania, oraz małe zużycie wody. Na całkowite oczyszczenie jednej porcji czyli około 900 cm^3 zolu wystarcza niespełna 3 dni, przy zużyciu wody od 25 do 30 litrów. Aby uchronić zol przed rozkładającym działaniem światła, elektrodjalizator został umieszczony w specjalnie skonstruowanym pudle z dykty, uszczelnionym czarnym aksamitem. Jako błon odgradzających zol od spłókujących go przestrzeni wodnych używałem błon „Ultrafeinfilter" szybkich. Przestrzenie elektrodowe odgrodzone były od przestrzeni wodnych błonami wyciętymi z celofanu. Katodę aparatu tworzyła okrągła blacha srebrna zaopatrzona w otworki, zaś anodę siatka platynowa, w kształcie koła. Jako źródło prądu stosowałem baterję akumulatorów o napięciu 220 V. Baterię łączyłem z potencjometrem lampowym, pozwalającym na odgałęzienie 50, 100, 150, 200 i 220 V. Pierwszy dzień oczyszczania zolu przeprowadzałem przy odgałęzieniu 50 V., następnie stosowałem w ciągu około 18 godzin napięcie 100 V. i wreszcie w ciągu kilku ostatnich godzin podwyższałem je stopniowo aż do 220 V. Po upływie około 48 godzin właściwy proces oczyszczania zostaje ukończony. Wówczas zagęszczałem zol przez elektrodekantację, przerywając mieszanie i powracając do napięcia 50 V. Elektrodekantacja trwała od 15 do 24 godzin. Górną zupełnie klarowną warstwę wodną usuwałem ostrożnie pipetą, zbierając stężony zol, zgromadzony na dnie. Rozcieńczanie zolu wodą i powtórne zagęszczanie przez elektrodekantację okazało się zbyteczne, gdyż otrzymany zol wykazywał bardzo dużą czystość. Dla kontroli procesu oczyszczania mierzyłem stale na biegunach elektrodializatora napięcie użyteczne, oraz natężenie przepływającego w obwodzie prądu. Należało przestrzegać, aby natężenie przepływającego przez zol prądu nie było zbyt wielkie (maksymalnie notowane przeze mnie natężenie wynosiło 35 mA), gdyż następuje rozgrzewanie się cieczy, co może spowodować uszkodzenie błon przez wydzielający się w czasie elektrodializy brom. Stosunek napięcia do natężenia, czyli opór całego układu, stanowić może wygodną kontrolę posuwającego się procesu oczyszczania. Obliczony w ten sposób opór, nie określa oczywiście oporu samego zolu, lecz całej przestrzeni międzyelektrodowej, łącznie z przestrzeniami wodnymi. Gdy zol osiaga swą czystość maksymalną, opór układu osiąga również pewną wartość maksymalną, zależną od powierzchni i odległości elektrod, szybkości przepływu wody, oraz charakteru zolu. Dalsze oczyszczanie jest wówczas bezcelowe, powodując wzrost natężenia i wdzierania się cieczy z przestrzeni wodnych w głąb zolu, a nawet i czę-

ściową koagulację zolu. Stwierdziłem także, że opisane przez H. de Bruyna i S. A. Troelstra[8] „zjawisko elektroosmotyczne", daje się również zaobserwować po dłuższej elektrodializie i przy bromku srebra. Przed przystąpieniem do procesu elektrodializy należało uprzednio oczyścić cały aparat, a zwłaszcza błony. W tym celu napełniałem aparat wodą dwukrotnie przedystylowaną i przeprowadzałem wstępną elektrodializę z wodą w ciągu 24 godzin. W procesie elektrodializy ważną rolę odgrywa rodzaj wody destylowanej. Woda raz destylowana ze zwykłej destylarki cynowanej nie nadaje się w tym celu. Zawarte w niej drobne ilości miedzi i cynku dostają się w czasie elektrodializy z przestrzeni anodowej do zolu, zanieczyszczając go wskutek adsorbcji wymiennej i zmieniając przez to jego własności[9]. Dopiero woda dwukrotnie destylowana daje dobre wyniki. Analiza polarograficzna wykazała, że stosowana w tutejszej pracowni woda raz destylowana zawierała od 0,2 do $0{,}6.10^{-6}$ gramojonów cynku, oraz od 0,5 do $2{,}6.10^{-6}$ gramojonów miedzi obok śladów ołowiu i żelaza, zaś woda dwukrotnie destylowana od 0,5 do $1{,}0.10^{-7}$ gramojonów cynku i miedzi w litrze.

Dla ilustracji procesu oczyszczania hydrozolu bromku srebra podaję poniżej dwa przykłady. Podane przykłady obejmują zarówno oczyszczanie aparatu i błon przed użyciem, jak również właściwą elektrodializę

Tablica 1.

Oczyszczanie i zagęszczanie AgBr-zolu przez elektrodializę i elektrodekantację

Czas w godz.	Zużycie wody w litrach	Natężenie prądu w mAmp.	Napięcie prądu w voltach	Opór układu w ohmach
		Elektrodializa z wodą		
0	0	7,1	223	31,400
12	5,3	4,4	222	50,000
16	6,6	4,3	222	51,200
20	7,9	4,0	215	54,000
22	8,4	4,1	222	54,000
		Elektrodializa właściwa		
0	0	23,1	5,5	238
2,5	1,5	23,5	5,3	226
13	7,3	22,2	9,3	419
18	9,3	20,7	11,0	531
24	12,3	29,1	27,0	928
39	18,6	13,0	69,0	5310
42	19,7	14,2	122	8590
47	21,4	15,9	194	12,200
48	21,8	18,0	222	12,300
		Elektrodekantacja zolu		
48	21,8	3,6	44,2	12,300
61	25,2	1,4	47,2	33,700
65	26,2	1,4	48,7	34,800
68,5	27,0	1,4	49,0	35,000

Tablica 2.

Oczyszczanie i zagęszczanie AgBr-zolu przez elektrodializę i elektrodekantację.

Czas w godz.	Zużycie wody w litrach	Natężenie prądu w mAmp.	Napięcie prądu w voltach	Opór układu w ohmach
		Elektrodializa z wodą		
0	0	5,9	222	37,600
13	4,9	4,2	223	53,100
16	6,0	4,0	222	55,500
21	7,6	4,0	222	55,000
		Elektrodializa właściwa		
0	0	24,0	6,0	250
3	1,7	24,5	4,8	196
15	8,5	22,0	9,7	441
19	10,6	21,2	12,7	599
24	12,7	30,6	26,2	856
27	14,5	27,0	36,6	1360
39	20,7	16,0	120	7500
44	22,9	16,8	197	11,700
47	24,4	16,1	220	13,700
48	24,8	16,0	223	13,900
		Elektrodekantacja zolu		
48	24,8	3,4	48	14,000
63	30,0	1,3	49,5	38,100
66	30,9	1,3	50,3	38,800
68	31,4	1,3	50,3	38,700

i elektrodekantację. Oczyszczanie hydrozolu bromku srebra przez elektrodjalizę nasuwa pewne trudności, nie spotykane przy oczyszczaniu jodku srebra. W czasie przepuszczania prądu odbywa się bowiem nie tylko elektrodializa właściwa, lecz jednocześnie elektroliza nasyconego roztworu bromku srebra. W wyniku tej elektrolizy błona celofanowa na katodzie pokrywa się nalotem srebra, w kształcie kwiecistych wzorów (p. fotografię). Tego rodzaju nalot zmniejsza powierzchnię czynną błon, utrudniając oczyszczanie zolu. Drobny nalot srebra pokrywa również powierzchnię kółka ebonitowego znajdującą się między błonami po stronie katody, mogąc spowodować nawet wytworzenie się srebrnego pomostu między błonami. Wskutek powyższych trudności z tą samą błoną celofanową na katodzie można przeprowadzić najwyżej trójkrotną elektrodializę. Należało również zmieniać po kilkakrotnym użyciu i błonę

odgradzającą po stronie anodowej zol od spłókujących go przestrzeni wodnych, gdyż pokrywała się w mniejszym lub większym stopniu gąbczastym, dość mocno przylegającym osadem AgBr. (Wprzypadku jodku srebra z tymi samymi błonami możemy przeprowadzać wielokrotną

elektrodializę). Błony kilkakrotnie używane dają się jednak dość łatwo zregenerować rozcieńczonym roztworem tiosiarczanu i następnie przez dokładne wypłókanie i oczyszczenie od śladów tiosiarczanu zapomocą elektrodializy z czystą wodą.

B. WŁASNOŚCI ZOLU.

Całkowity proces oczyszczania jednej porcji około 900 cm^3 zolu trwał od 60 do 70 godzin, przy użyciu wody od 25 do 30 litrów. Otrzymywałem ostatecznie około 100 cm^3 zolu stężonego, zawierającego około 250 milimoli AgBr w litrze, w stanie dyspersji. W ten sposób wydajność stanowiła około 50% początkowej zawartości AgBr. Reszta bromku osiada wskutek sedymentacji na dnie naczynia lub też w mniejszym stopniu na jego ściankach bocznych i na błonach. Przez ponowną elektrodekantację kilku porcji otrzymanego w ten sposób zolu, możemy stężenie fazy rozproszonej podwoić. Tak dalece zagęszczone zole są już jednak bardzo nietrwałe i sedymentują szybko pozostawiając gruboziarnisty

osad. Jak wykazuje analiza promieniami Roentgena, cząsteczki bromku srebra posiadają strukturę krystaliczną, tworząc sześciany. Średnia długość boku tych sześcianów, oznaczona przez ultramikroskopowe liczenie cząsteczek w kiuwecie Biltza, wynosiła najczęściej około 100 mμ. Zol bromku srebra ma kolor zielonkawo-żółty i wygląd gęstej, mlecznej cieczy. Po dłuższym staniu można zaobserwować na dnie naczynia powstanie gruboziarnistego osadu o barwie zielonkawo-trawiastej, a właściwie o różnych odcieniach mniej lub więcej zielonych. Zmiana barwy jest prawdopodobnie wynikiem rekrystalizacji. Hydrozol bromku srebra jest wrażliwy na działanie światła, natomiast niewrażliwy na działania mechaniczne oraz na wpływ temperatury. Odparowany w 100° pozostawia na dnie i na ściankach naczynia zielonkawą powłokę. Pod wpływem elektrolitów koaguluje łatwo tworząc serowaty osad. Gęstość zolu składa się addytywnie z gęstości fazy rozproszonej i gęstości wody. Jako kryterium rozpoznawcze czystości zolu przyjmowałem następujące wielkości: 1. Aktywność jonów bromu w zolu (pBr), *2.* aktywność jonów wodorowych w zolu (pH), *3.* całkowite stężenie jonów wodorowych w zolu. Dla bliższej charakterystyki zolu oznaczałem również i inne wielkości, jak: gęstość zolu wielkość cząsteczki, wrażliwość termiczną i wreszcie stężenie jonów bromu i wodoru w centryfugacie i ultrafiltracie.

1. Aktywność jonów bromu.

a) Aktywność jonów bromu w zolu mierzyłem potencjometrycznie. Ponieważ zdolność przewodzenia układów, z którymi przeprowadzałem pomiary, jest bardzo mała, należało zastosować aparaturę możliwie czułą.

Pomiary przeprowadzałem posługując się potencjometrem firmy Nadler, Bross and Co, Westminster Nr 15187. W charakterze instrumentu zerowego stosowałem triodoelektrometr, skonstruowany w tutejszej pracowni [10]. W obwodzie anodowym znajdował się galwanometr firmy Hartman i Braun, typu „miravi" o czułości $2{,}2.10^{-8}$ A., przystosowany do odczytań na zwierciadlanej skali. Dokładność pomiarów około 0,1 m V. Opis stosowanego przeze mnie naczynia pomiarowego podany jest w dysertacji de Bruyna [11]. Elektrodę indykator tworzył drut platynowy w kształcie spirali, wlutowany do rurki ze szkła jenajskiego 16^{III}, posrebrzany i pokryty elektrolitycznie warstewką bromku srebra. Srebrzenie drucika trwało 30 min. prądem o natężeniu 10 mA/cm², w kąpieli cjankowej (16 g $AgNO_3$ rozpuszczone w 500 cm³ wody + 19 g KCN rozpuszczone w 500 cm³ wody). Elektrody po dokładnym przepłókaniu pokrywałem starannie bromkiem srebra, przez elektrolizę w ciągu 15 minut w 2% roztworze KBr, prądem o natężeniu 2 mA/cm². Spreparowana w ten sposób elektroda dawała odtwarzalne wyniki i prędką stałość potencjału, przewyższając pod tym względem elektrody pokryte bromkiem srebra zapomocą elektroforezy (elektrody koloidalne), lub też przez stapianie z bromkiem srebra. Rzetelność elektrod sprawdzałem na czystych roztworach bromku potasowego o stężeniach od 10^{-1} do 10^{-6} mola KBr w litrze. Elektrody nieużywane były stale zanurzone w 10^{-5} n. KBr. Potencjał elektrod ustalał się zazwyczaj w ciągu kilku minut, a jedynie bardzo stę-

żone zole, wskutek częściowej koagulacji na granicy zetknięcia się płynu łącznikowego z zolem, sprawiały pewne trudności. Płyn łącznikowy zawierał 1,7 mola KNO_3 i 0,2 mola $NaNO_3$ w litrze i dla uwidocznienia został zabarwiony kryształkiem czerwieni ponceau. W charakterze elektrody porównawczej stosowałem elektrodę kalomelową, zanurzeniową.

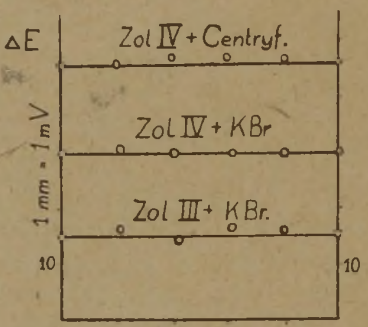
Przeprowadzone pomiary wykazały, że zole oczyszczone w podany powyżej sposób zawierały, przy stężeniu fazy rozproszonej 250 mmoli AgBr w litrze, od 1. do 2. 10^{-5} grjonów bromu w litrze. Ponieważ teoretycznie obliczone stężenie jonów bromu w nasyconym roztworze wodnym wynosi około 7.10^{-7} grjon. w litrze (w 20°), czystość zolu należy uznać za bardzo wielką, nie mniejszą niż przy jodku srebra. (Wartości podane w pracy E. J. Verweya[12]) są zbyt małe, prawdopodobnie wskutek pewnych trudności pomiarowych). Stężenie jonów bromu w zolu odpowiada oczywiście zarówno jonom bromu, znajdującym się w roztworze w formie kwasu bromowodorowego, jak również w minimalnym stopniu jonom pochodzącym z dysocjacji bromku srebra. (Stężenie jonów bromu pochodzących z dysocjacji bromku srebra jest praktycznie tak małe, że możemy go nie brać w rachubę. Gdy np. zol oczyszczony zawiera $1{,}5.10^{-5}$ grjon. bromu w litrze, to stężenie jonów bromu pochodzących z dysocjacji AgBr wyniesie $4{,}5.10^{-13} : 1{,}5.10^{-5} = 3{,}0.10^{-5}$ grjon. bromu w litrze, czyli zaledwie 0,2% ogólnego stężenia. Dopiero w pobliżu punktu równoważnikowego stężenie jonów pochodzących z dysocjacji AgBr odgrywa poważną rolę.)

b) Aktywność jonów bromu w centryfugacie i w ultrafiltracie. Wydawało mi się ciekawym porównanie stężenia jonów bromu w zolu ze stężeniem tych jonów w ośrodku dyspersyjnym. Gdyby w czasie wirowania nie zachodziły wewnątrz micelli żadne zmiany, to stężenie jonów bromu w zolu i w centryfugacie powinno być jednakowe. Przeprowadzone jednak z kilkoma zolami pomiary wykazały, że tak nie jest.

Stężenie jonów bromu w centryfugacie mierzyłem również potencjometrycznie. Centryfugat otrzymywałem przez wirowanie 200 cm^3 zolu w ciągu 3 godzin, z szybkością 3000 obrotów na minutę. Otrzymany w ten sposób centryfugat jest albo zupełnie klarowny, albo też wykazuje ślady opalescencji.

Stężene jonów bromu w centryfugacie okazało się zawsze większe o kilkadziesiąt procent niż w zolu (p. przykład podany na stronie 39). Fakt powyższy należy tłumaczyć częściowo koagulacją zolu w czasie centryfugowania przez zbijanie się cząsteczek, wskutek czego część jonów bromu zawartych w powłoce wewnętrznej ultramikronów przechodzi do ośrodka dyspersyjnego, zmniejszając pBr. Analogiczne zjawisko spotykamy porównując stężenie jonów bromu w zolu ze stężeniem tych jonów w ultrafiltracie.

c) Wpływ rozcieńczania na aktywność bromu w zolu. Według pomiarów de Bruyna, podczas rozcieńczania zolu jodku srebra centryfugatem, o tym samym stężeniu jonów jodu, potencjał elektrody jodosrebrnej nie ulega zmianie, natomiast podczas rozcieńczania roztworem KJ, również o tym samym stężeniu jonów jodu, potencjał zmienia się i to dość znacznie [12]). Zjawisko to tłumaczy autor istnieniem nowego efektu, który nazywa efektem stężeniowym zolu (Solkonzentrationseffekt) i któremu poświęca dużo uwagi, zwłaszcza w miareczkowaniach „repeptyzacyjnych". Przyczyny tego efektu dopatruje się de Bruyn w istnieniu amikronów, które, choć same nie wykazują dającej się zmierzyć zdolności adsorbcyjnej [13]), jednak wywoływać mają charakterystyczne zmiany potencjału. W związku z powyższym efektem, wydawało mi się specjalnie ciekawym przekonać się, czy analogiczny wpływ amikronów istnieje również i przy bromku srebra. W tym właśnie celu przeprowadziłem z kilkoma zolami pomiary, mierząc stężenie jonów bromu zarówno w zolu stężonym, jak również w zolu rozcieńczonym centryfugatem, względnie roztworem KBr. Centryfugat otrzymywałem



Rys. 1

przez wirowanie zolu w ciągu 3 godzin przy szybkości 3000 obrotów na minutę. Rozcieńczanie zolu odbywało się w wyparzonych flaszeczkach jenajskich z korkami szlifowanymi. Między przygotowaniem rozcieńczeń a wykonaniem pomiaru upływał, dla wszystkich rozcieńczeń, ten sam okres czasu (1 względnie 3 godziny). W pomiarach powyższych zwracałem specjalną uwagę na to, aby centryfugat, względnie roztwór KBr używany do rozcieńczań zolu, posiadał ściśle takie same stężenie jonów bromu, jakie miał zol stężony. Rys. 1 przedstawia wyniki pomiarów, przeprowadzonych z dwoma zolami. Jak widzimy, potencjał elektrody bromosrebrnej nie zmienia się, w granicach błędu doświadczalnego, ani pod wpływem rozcieńczania zolu centryfugatem, ani też roztworem KBr.

W jednym przypadku stwierdziłem wprawdzie pod wpływem rozcieńczanie nieznaczny wzrost potencjału (o kilka m V.), lecz wzrost ten

wystąpił zarówno podczas rozcieńczania zolu centryfugatem, jak również i roztworem KBr. Istnienie efektu amikronowego przy bromku srebra nie daje się przeto bezpośrednio stwierdzić. Należy tutaj podkreślić, że H. de Bruyn nie uwzględnia zupełnie w swych miareczkowaniach repeptyzacyjnych wpływu, jaki powinna wywierać na potencjał elektrody zmiana powierzchni adsorbującej zolu. Miareczkując bowiem zol azotanem srebra, mamy do czynienia z dużą stosunkowo powierzchnią zolu, odmiareczkowując zaś zol skoagulowany KJ, mamy już właściwie zawiesinę o znacznie mniejszej powierzchni adsorbującej. Do zagadnienia tego powrócę jeszcze w jednym z przyszłych komunikatów.

2. Aktywność jonów wodorowych.

a) Aktywność jonów wodorowych w zolu mierzyłem również potencjometrycznie, posługując się elektrodą szklaną.

Elektrody szklane przygotowałem ze specjalnego szkła Corning 015, przylutowując cieniutkie błonki tego szkła do zwykłych rurek szklanych. Elektrodkę napełniałem 0,1 n. HCl z dodatkiem chinhydronu i do kwasu zanurzyłem spiralny drucik platynowy, wlutowany do cienkiej rurki szklanej z dwoma otworkami dla regulacji ciśnienia wewnątrz elektrody. (Szczegółowy opis elektrody patrz dysertację de Bruyna l. c. Nr. 8 str.). Każdą elektrodkę kontrolowałem za pomocą buforów Mac Ilvaina o $p_H = 5{,}0$ i $p_H = 6{,}0$, a pomiary przeprowadzałem równolegle z kilkoma elektrodami.

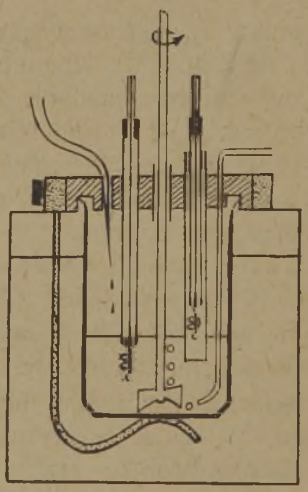
Z wielu pomiarów wynika, że zole oczyszczone o zawartości około 250 mmoli AgBr, zawierają od 3 do 4.10^{-5} grjonów wodoru w litrze. Stężenie jonów wodorowych było zawsze znacznie większe (około dwukrotnie) niż stężenie jonów bromu. Jest to zupełnie zrozumiałe, gdyż jony wodorowe pochodzą nie tylko z kwasu bromowodorowego, lecz i z zewnętrznych powłok jonowych ultramikronów, gdzie znajdują się jako przeciwjony i są elektrometrycznie czynne.

b) Aktywność jonów wodorowych w centryfugacie i w ultrafiltracie. Przeprowadzone z kilkoma zolami pomiary wykazały, że stężenie jonów wodorowych w centryfugacie jest znacznie mniejsze niż w zolu (p. przykład na str. 39). Jest to zupełnie zrozumiałe, jeśli się zważy, że jony wodorowe tworzą w micellach przeciwjony i że są elektrometrycznie czynne. W czasie centryfugowania lub ultrafiltracji pozostałe w osadzie cząsteczki bromku srebra zatrzymują częściowo wskutek adsorbcji jony wodorowe, powodując przez to w ośrodku dyspersyjnym wzrost pH. Należy przypuszczać, że efekt suspensyjny Wiegner-Pallmanna[14]) powinien wystąpić dość wyraźnie zarówno przy jodku jak i przy bromku srebra. Pomiary w tym kierunku zostaną wkrótce wykonane.

3. Całkowite stężenie jonów wodorowych.

a) Całkowite stężenie jonów wodorowych w zolu. Dla charakterytsyki zolu jest niezmiernie istotnym oznaczenie całkowitego stężenia jonów wodorowych w zolu. W zolach bowiem bardzo czystych, oczyszczonych przez elektrodializę, stężenie całkowite jonów wodorowych daje możność obliczenia adsorbcji całkowitej jonów potencjotwórczych, a więc i ładunku elektrycznego ultramikronów. Jony bowiem wodorowe stanowią w tym przypadku wyłącznie, lub prawie wyłącznie, przeciwjony w naszych ultramikronach, gdyż inne katjony, obecne w zolu nieoczyszczonym zostają w czasie elektrodializy usunięte i zastąpione przez ruchliwsze jony wodorowe. (W wewnętrznych powłokach ultramikronów znajdować się mogą w minimalnych ilościach katjony metaliczne, takie jak Zn, Cu, Sn, pochodzące z drobnych zanieczyszczeń wody destylowanej lub odczynników a trudniejsze do wymiany.) Całkowite stężenie jonów wodorowych oznaczałem przez miareczkowanie zolu rozcieńczonym ługiem sodowym, wolnym od CO_2, w dwojaki sposób: 1) konduktometrycznie, posługując się aparatem skonstruowanym w tutejszej pracowni (opis aparatu pomijam, gdyż zostanie on dokładnie opublikowany w dysertacji Th. Overbeeka w Utrechcie), oraz 2) potencjometrycznie posługując się aparatem opisanym powyżej.

Naczynie do miareczkowania składało się ze zlewki o pojemności około 100 cm^3, w której zanurzone były dwie elektrody: elektroda szklana jako elektroda indykator,



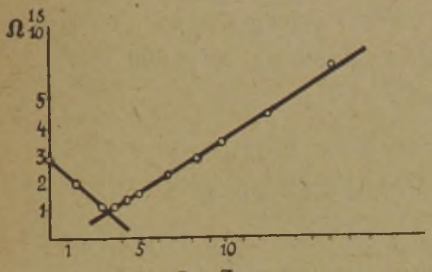
Rys. 2.

oraz elektroda bromosrebrna jako elektroda porównawcza. W czasie miareczkowania potencjał elektrody bromosrebrnej nie ulega zmianie, gdyż nie zmienia się praktycznie spółczynnik aktywności jonów bromu, natomiast zmienia się wyłącznie potencjał

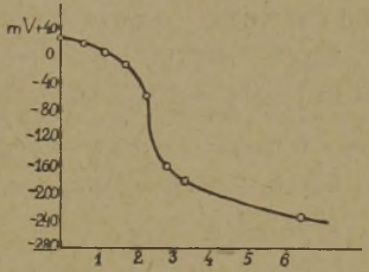
elektrody szklanej. Płyn był w czasie miareczkowania intensywnie mieszany, mieszadełkiem szklanym w kształcie wiatraczka, umieszczonym centrycznie. Przez zol przepływał poza tym dość intensywny strumień azotu, oczyszczonego przez baterię odpowiednich płóczek. Obie elektrody, zarówno jak mieszadełko i rurka doprowadzająca azot znajdowała się w pokrywce ebonitowej, dopasowanej ściśle do zlewki i wmontowanej w specjalną łapkę.

Rys. 2 przedstawia schematycznie wygląd aparatury. Aby uniknąć wahań temperatury zlewka do miareczkowania była zanurzona w termostacie wodnym, posiadającym kształt cylindra o pojemności 2—3 litrów. (Termostat wodny był w naszych pomiarach konieczny, gdyż miareczkowanie trwało niekiedy do 10 godz., a zmiany temperatury powietrza w tak dużym odcinku czasu wynosiły kilka stopni). Miareczkowanie odbywało się przy czerwonym oświetleniu.

W obu przypadkach miareczkowania uzyskiwałem zgodne wyniki. Rys. 3. przedstawia jedno z miareczkowań konduktometrycznych zolu. Otrzymujemy dwie proste, przecinające się dość ostro. W przypadku bromku srebra miareczkowanie konduktometryczne dawało nawet nieco



Rys.3



Rys.4

wyraźniejsze wyniki niż potencjometryczne. Rys. 4 przedstawia jedno z miareczkowań potencjometrycznych zolu. W miareczkowaniu potencjometrycznym otrzymujemy na wykresie linię w kształcie litery S, o dość wyraźnym przegięciu.

Z przeprowadzonych miareczkowań wynika, że całkowite stężenie jonów wodorowych jest w przypadku bromku srebra zaledwie o kilka % większe od stężenia czynnych jonów wodorowych. Stężenie czynnych jonów wodorowych wynosiło bowiem od 90% do 96% całkowitego stężenia jonów wodorowych w zolu. Wynika stąd, że AgBr — zol zachowuje się jak silny elektrolit, a prawie wszystkie jony wodorowe, znajdujące się w micelli jako przeciwjony, są elektrometrycznie czynne.

b) Całkowite stężenie jonów wodorowych w centryfugacie i w ultrafiltracie.

Jak było do przewidzenia całkowite stężenie jonów wodorowych w centryfugacie i w ultrafiltracie powinno być o kilkadziesiąt % mniejsze niż w zolu. W istocie dane doświadczalne potwierdziły słuszność tego wniosku.

C. OGÓLNA CHARAKTERYSTYKA ZOLU.

Dla plastyczniejszej charakterystyki zolu podaję poniżej konkretny przykład pomiarów i obliczeń przeprowadzonych na jednym z wielu badanych zoli.

POMIARY I OBLICZENIA Z ZOLEM NR II.

Stężenie fazy rozproszonej:

C = 238,5 mmoli AgBr w litrze czyli 229,9 mmoli w kg zolu.

Gęstość zolu w 21,5°:

d = 1,0374 g/cm³.

Aktywność jonów bromu w zolu:

$C^z_{Br'}$ = 1,54.10⁻⁵ grjon. bromu w litrze, czyli: p_{Br} = 4,812.

Aktywność jonów bromu w centryfugacie:

$C^c_{Br'}$ = 2,04.10⁻⁵ grjon. bromu w litrze czyli p_{Br} = 4,690.,

jest to przeto o 33% większe niż w zolu.

Aktywność jonów wodorowych w zolu:

$C^z_{H'}$ = 3,22.10⁻⁵ grjon. wodoru w litrze, czyli p_H = 4,492.

Aktywność jonów wodorowych w centryfugacie:

$C^c_{H'}$ = 2,1.10⁻⁵ grjon. wodoru w litrze, a więc: p_H = 4,678,

jest przeto o 33% mniejsza niż w zolu.

Stężenie całkowite jonów wodorowych w zolu:

zmierzone konduktometrycznie:

$C_{H'}$ = 3,56.10⁻⁵ grjon. wodoru w litrze

zmierzone potencjometrycznie:

$C_{H'}$ = 3,58.10⁻⁵ grjon. wodoru w litrze.

Aktywność elektrometryczna jonów wodorowych, tworzących powłokę zewnętrzną ultramikronów możemy obliczyć ze stosunku czynnych jonów wodorowych do całkowitego stężenia tych jonów:

$$f = \frac{3{,}22.10^{-5} \cdot 100}{3{,}57.10^{-5}} = 90{,}2\%$$

Jak widzimy zol nasz ma charakter silnego elektrolitu (acidoid), gdyż prawie wszystkie jony wodorowe powłok zewnętrznych są elektrometrycznie czynne. Pod tym względem jest zbliżony do jodku srebra [1b]), natomiast różni się od siarczku arsenu [1c]).

Adsorbcja całkowita jonów bromu przez zol jest oczywiście równa całkowitemu stężeniu jonów wodorowych w zolu, mniej stężenie jonów bromu, gdyż jony bromu pochodzą praktycznie wyłącznie z kwasu bromowodorowego. Wobec tego:

Adsorbcja całkowita

$$a = 3{,}57.10^{-5} - 1{,}54.10^{-5} = 2{,}03.10^{-5} \text{ grjon. bromu w litrze,}$$

lub „

$$a = \frac{2{,}03.10^{-5} . 10^{3}}{238{,}5} = 8{,}51.10^{-3} \text{ grjon. bromu na mol AgBr.}$$

Ładunek elektryczny cząsteczki koloidalnej bromku srebra. Przyjmując, że cząsteczki mają kształt sześcianów o boku 100 mμ, oraz znając adsorbcję całkowitą, gęstość fazy rozproszonej (6,47) i stężenie zolu, możemy z łatwością obliczyć ładunek pojedyńczej cząsteczki:

$$e = \frac{2{,}03.10^{-5} . 6.10^{23} . 6{,}47 . 100^{3} . 10^{-21}}{238{,}5.10^{-3} . 187{,}8} = 1760 \text{ elektronów,}$$

lub

$$e = \frac{2{,}03.10^{-5} . 96500 . 6{,}47 . 100^{3} . 10^{-21}}{238{,}5.10^{-3} . 187{,}8} = 2{,}8.10^{-16} \text{ kulombów.}$$

Jak widzimy ładunek jest bardzo mały, zacznie mniejszy niż u innych zoli. Dla cząsteczek jodku srebra o boku 50mμ (a więc dla powierzchni czterokrotnie mniejszej niż w naszym przypadku) i przy pJ = 7,6 znalazł de Bruyn [10]) ładunek równy 3450 elektronom. W. Pauly i E. Valko [17]) obliczają na podstawie pomiarów przewodnictwa elektrolitycznego, że wolny ładunek elektryczny cząsteczek Fe_2O_3 (k = 68 mμ) wynosi od 65000 do 200000 elektronów, zaś cząsteczek różnorodnych zoli złota (k = 22—29 mμ) od 28000 do 58000 elektronów. Dziwić się należy, że przy tak małym ładunku hydrozol bromku srebra jest mimo to stosunkowo trwały. Jest to dowodem że ładunek elektryczny nie jest jeszcze czynnikiem decydującym o trwałości ultramikronu.

Gęstość ładunku na powierzchni ultramikronów: Całkowita powierzchnia adsorbująca w litrze naszego zolu wynosi:

$$s = \frac{238{,}5.10^{-3} . 187{,}8.6}{6{,}47 . 100 . 10^{-7}} = 4{,}2.10^{6} \text{ cm}^2\text{/litr,}$$

zaś gęstość ładunku na powierzchni:

$$e = \frac{2{,}03.10^{-5} . 96500}{4{,}2.10^{6}} = 4{,}7.10^{-7} \text{ kulombów/cm}^2\text{, lub:}$$

$$e = \frac{2 . 03 . 10^{-5} . 6.10^{23}}{4{,}2 . 10^{6}} = 2{,}8.10^{12} \text{ elektronów/cm}^2$$

Dla porównania przytoczę, że według obliczeń H. de Bruyna, gęstość ładunku jodku srebra przy pJ = 7,6: wynosi 7.10^{-6} kulombów/cm², jest przeto kilkanaście razy większa.

Adsorbcja jonów bromu w świetle teorii Langmuira. Znając adsorbcję całkowitą, powierzchnię fazy rozproszonej, oraz odległość między atomami srebra i bromu na tej powierzchni, możemy obliczyć jaki % atomów powierzchniowych srebra jest zajęty przez zaadsorbowane jony bromu. Opierając się na pomiarach roentgenograficznych R. B. Wilsey'a [18]) obliczamy, że na 1 cm² powierzchni bromku srebra znajduje się $5,99.10^{14}$ atomów srebra. Wobec tego przez zaadsorbowane jony bromu zostało w naszym przypadku zajęte:

$$e = \frac{2,03.10^{-5} . 6.10^{23} . 100}{4,2.10^{6} . 5,99.10^{14}} = 0,5\%$$

atomów powierzchniowych srebra. Zaledwie co dwóchsetny atom powierzchniowy srebra bierze udział w adsorbcji. Adsorbcja jest przeto znikomo mała. Wielkość adsorbcji zależy oczywiście od stężenia jonów bromu w roztworze. Z nieopublikowanych jeszcze badań mych nad adsorbcją jonów bromu przez hydrozol bromku srebra wynika, że przy zwiększeniu stężenia jonów bromu w zolu od 10^{-5} do 10^{-4} grjonów w litrze adsorbcja wzrosła zaledwie kilkakrotnie. Wobec tego nawet przy stosunkowo dużym stężeniu jonów bromu, zaledwie drobny ułamek powierzchni będzie przez adsorbcję zajęty. Trudno jest sobie wyobrazić, aby w tych warunkach powierzchnia fazy rozproszonej była równomiernie pokryta przez zaadsorbowane jony bromu. Nasuwa się raczej przypuszczenie, że adsorbcja jest skoncentrowana w określonych miejscach, a więc na rysach, kantach i innych defektach tej powierzchni. Hipoteza tego rodzaju okazała się bardzo przydatną przy jodku srebra [19]), tym bardziej przy bromku zdaje się być prawdopodobna. Należy tutaj zaznaczyć, że Fajans i Frankenburger [20]) mierzyli adsorbcję jonów srebra przez zol bromku srebra, znajdując, że przy stężeniu jonów srebra $1,8.10^{-5}$ grjonów w litrze od 10 do 25% atomów powierzchniowych bromu bierze udział w adsorbcji. Adsorbcja jest przeto kilkanaście razy większa niż u nas. Należy to tłumaczyć tym, że zol z którym pracowali autorzy był młodszy, prawie „in statu nascendi" natomiast mój zol był mocno zastarzały w czasie elektrodjalizy.

Poza tym dokładność obranej przez autorów metody budzić może poważne zastrzeżenia.

Pojemność elektryczna ultramikronu, potraktowanego jako molekularny kondensator. Znając gęstość ładunku w odległości 109 m V od punktu ładunku zerowego, możemy obli-

czyć pojemność elektryczną powierzchni adsorbującej, rozpatrywanej jak kondensator molekularny:

$$K = \frac{4{,}7.10^{-7} \cdot 10^{6}}{0{,}109} = 4{,}3\ \mu F.$$

Pojemność elektryczna powierzchni adsorbującej hydrozolu bromku srebra jest bardzo mała, kilkakrotnie mniejsza niż wartość znaleziona przez de Bruyna[16]) dla jodku srebra. (Możemy się spodziewać, że przy bromku srebra różnica między pojemnością molekularnego kondensatora a pojemnością warstewki dyfuzyjnej będzie mała, prawdopodobnie jeszcze mniejsza niż przy jodku. Dla jodku srebra te obie pojemności wynoszą odpowiednie 28,6 μF i 1,3 μF). Wynikałoby stąd, że jony wodorowe czynne potencjometrycznie, będą również czynne i konduktometrycznie. Model ultramikronu byłby wówczas specjalnie prosty. Nie mogę niestety podać konkretnych danych, gdyż nie przeprowadzałem z otrzymanymi zolami pomiarów kataforetycznych.

Odległość ładunków w molekularnym kondensatorze. Biorąc zgodnie z Verwey'em i Rutgersem[22]) za stałą dielektryczną wartość 11, możemy obliczyć odległość ładunków w molekularnym kondensatorze:

$$d = \frac{D}{4\ \pi\ C} = \frac{11}{4 \cdot \pi\ 4{,}3 \cdot 10^{-6} \cdot 9 \cdot 10^{11}} = 2{,}3 \cdot 10^{-7}\ \text{cm}.$$

Odległość jest znacznie większa niż w obliczeniach de Bruyna[16]) dla jodku srebra, przyczem przekracza znacznie sumę promieni jonowych srebra i bromu. Należy przytem podkreślić, że przyjęta w obliczeniu wartość stałej dielektrycznej jest dość problematyczna.

Uważam za miły obowiązek wyrazić wdzięczność Prof. Dr. H. R. Kruytowi, Kierownikowi Laboratorium Van't Hoffa w Utrechcie, za życzliwe ustosunkowanie się do mych badań i umożliwienie przeprowadzenia ich.

STRESZCZENIE.

Opracowano metodę otrzymywania hydrozolu bromku srebra w stanie dużej czystości i o dużym stężeniu. Oczyszczone przez elektrodializę i zagęszczone przez elektrodekantację zole zawierały: około 250 mmoli AgBr, od 1 do 2.10^{-5} grjon. bromu i od 3 do 4.10^{-5} grjon. wodoru w litrze. Badania potencjometryczne i konduktometryczne doprowadziły do wniosku, że zol ma charakter silnego elektrolitu gdyż prawie wszystkie (od 90 do 100%) jony wodorowe są elektrometrycznie czynne. Otrzymane w opisany sposób zole, zostały wszechstronnie zbadane, a mianowicie oznaczono: gęstość, stężenie fazy rozproszonej, stężenie jonów bromu i wo-

doru w zolu i w centryfugacie, całkowite stężenie jonów wodorowych w zolu, wielkość cząstki, wrażliwość mechaniczną i termiczną zolu, wpływ rozcieńczania i t. d. Opierając się na pomiarach potencjometrycznych i konduktometrycznych, wyciągnięto wnioski o charakterze zolu. Przeprowadzone obliczenia i pomiary wykazały, że ultramikron AgBr stanowi ciekawy przykład zolu o względnej trwałości przy znikomej gęstości pokrycia powierzchni.

Summary.

A method for preparing silver bromide sols of great concentrations and purity is described and discussed. The sols, purified by electrodialysis and concentrated by electrodecantation contain: about 250 mmol AgBr, $1—2.10^{-5}$ g. ions of bromine and $3—4.10^{-5}$ g. ions of hydrogen per litre. Potentiometric and conductimetric measurements have shown, that the AgBr sol has the character or a strong elektrolyte. Nearly all the hydrogenions are electrometrical by active. Concentrated AgBr sols have been accurately examined as regards to: the concentration of the dispersed phase, and of bromine and hydrogen ions both in sol and in centrifugate, the dimensions of AgBr particles, the mechanical and thermal sensibility, the dilution effect etc. Experiments and calculations showed that the AgBr ultramikron is an interesting example of a sol of relatively great stability, in spite of its extraordinary little electrical charge of surface.

Toruń, Zakład Chemii Fizycznej Uniwersytetu M. Kopernika
Utrecht, Van't Hoff-Laboratorium der Rijksuniversiteit

PRZYPISY

H. R. Kruyt i P. C. Van der Willigen, Z. Phys. Ch. A. **139**, 53 (1928), H. R. Kruyt i E. J. W. Verwey, Z. Phys. Ch. A. **167**, 139 (1933), **167**, 149 (1933). E. J. W. Verwey, Dissertation, Utrecht, 1934, Chem. Rev. **16**, 363 (1935), Hydrophobic Colloids **58**, (1938). 2) A. Basiński, Kolloid-Beihefte **36**, 257 (1932), Roczniki Chem. **13**, 117 (1933), **14**, 1017 (1934), **15**, 430 (1935). A. Basińskii S. Sawicka, Roczniki Chem. **17**, 605 (1937). A. Basiński, Rocznik Chem. **18**, 336 (1938). 3) G. N. Gorochowskij i J. R. Protass, Z. Phys. Chem. A. **174**, 122 (1935), G. N. Gorochowskij, J. Phys. Chem. **39**, 465 (1935). 4) A. Lottermoser i W. Petersen, Z. Phys. Chem. A. **133**, 69 (1928), tamże dawniejsza literatura prac Littermosera i współpracowników. 5) E. Lange i R. Berger, Z. Elektrochem. **36**, 171 (1930), E. Lange i E. Schwarz, Z. Physical. Chem. A. **129**, 118 (1927), E. Lange i A. Kellerman, Kolloid-Z. **81**, 88 (1937). 6) H. R. Kruyt i P. C. Van der Willigen, Z. Phys. Chem. A. **139**, 53 (1928), H. R. Kruyt i E. J. W. Verwey, Z. Phys. Chem. A. **167**. 140 (1933). 7) A. Basińskii S. Sawicka, Roczniki Chem. **17**, 605 (1937). 8) H. de Bruyn i S. A. Troelstra, Kolloid-Z. **84**, 192 (1938). 9) H. de Bruyn i Th. Overbeek, Kolloid-Z. **84**, 186 (1938).

10) i 11) H. de Bruyn, Elektrostatica der Phasengrens, dysertacja, Utrecht (1938)., str. 14 i 16. 12) H. R. Kruyt i E. J. W. Verwey, Z. Physical. Chem. A. **167**, 152 (1933). 13) H. de Bruyn l. c., str. 32 i 33. 14) G. Wiegner, J. Landw. **60**, 197 (1912), G. Wiegner i R. Gallay, Kolloid-Z. **36**, Erg. Bd, 341 (1925), G. Wiegner, Dispersität u. Basenaustausch Actes IV. Cenfer, Intern. Pedologie Rome 390 (1924), G. Wiegner i H. Jenny, Kolloid-Z. **42**, 268 (1927), Auszug. Verhand. Intern. Kongresses f. Bodenkunde Washington 1927, str. 40, G. Wiegner i K. W. Müller, Pflanzenernähr. Düng. u. Bodenk. A. **14**, 321 (1929), G. Wiegner, Mitt.aus d. Gebiete d. Lebensmittelunters. u. Hygiene **22**, 327 (1931), G. Wiegner, J. Soc. chem. Ind. 50, Trans. **65** (1931), A. Basiński, Kolloid-Beihefte **36**, 257 (1932), A. Musierowicz, Roczn. nauk roln. **29**, 1 (1933). 15) E. J. W. Verwey, Z. Phys. Chem. **167**, 317 (1933). 16) A.J. Rabinowicz i V. A. Kargin, Z. Phys. Chem. **133**, 203 (1928) **143**, 21 (1929) Kolloid-Z. **56**, 306 (1931), Z. Phys. Chem. A. **159**, 403 (1932), H. B. Weiser i G. R. Gray, J. Physik. Chem. **36**, 2178, 2796 (1932). 17) W. Pauly i E. Valke, Elektrochemie der Kolloide, 1929. 18) R. B. Wilsey Philos. Mag. **42**, 262 (1921), F. Haber, Ber. **55**, 1717 (1922). 19) H. R. Kruyt i E. J. W. Verwey, Z. Phys. Chem. A. **167**, 146 (1933). 20) K. Fajans i F. Frankenburger, Z. Phys. Chem. **105**, 268 (1921). 21) E. J. W. Verwey, Chem. Rev. **16**, 363 (1935). 22) A. J. Rutgers, Hydrophobic Colloids **47**, (1938).

JAN MOSZEW

NOWA METODA SYNTEZY POŁĄCZEŃ O UKŁADZIE CHINOLINO - CHINOLINY. I.

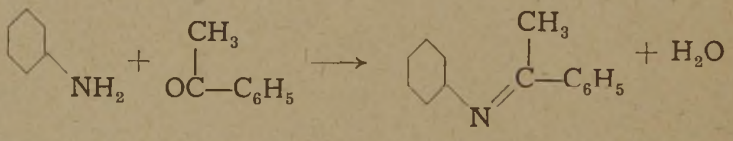
O DZIAŁANIU POŁĄCZEŃ TYPU TRÓJARYLOGUANIDYNY NA METYLO - ARYLOKETONY.

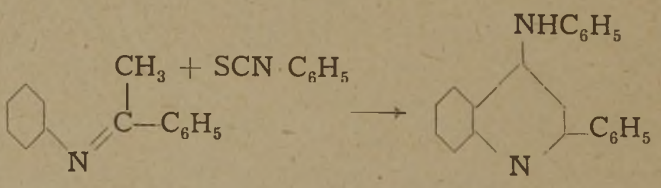
Une nouvelle méthode de synthése de composés du type quinoléino-quinoléine. I. Sur l'action des composés du type triarylguanidine sur les cétones méthyl-aryliques.

(Otrzymano dn. 27. XII. 1946).

W wyniku badań nad kondensacją arylo-alkiloketonów (acetofenonu) z dwuarylowymi pochodnymi tiomocznika (tiokarbanilidem) można było stwierdzić [1]), że nie sam tiokarbanilid ale produkty jego termicznego rozkładu tj. anilina i fenyloizotiocyjanian reagują z ketonem kolejno według równań:

$$C_6H_5NH \cdot CS \cdot NHC_6H_5 \longrightarrow C_6H_5NH_2 + C_6H_5NCS$$



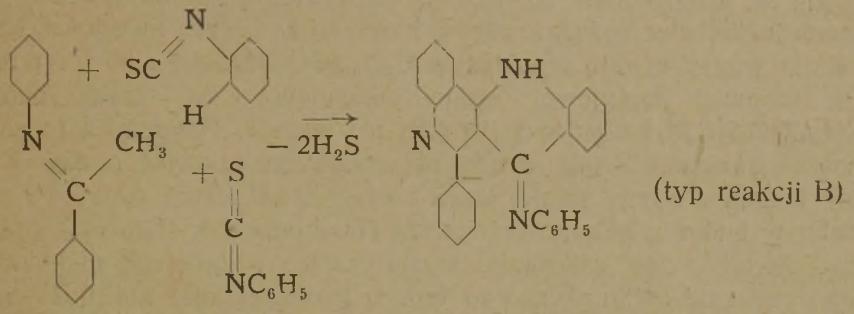


(typ reakcji A)

Produktem ostatecznym reakcji jest więc połączenie o wzorze 2-fenylo-4-anilino-chinoliny (ogólnie 2-arylo-4-aryloamino-chinoliny).

Obok tej głównej reakcji A zachodzi jeszcze bardziej złożony proces kondensacji wytworzonego pośrednio anilu acetofenonu z 2 drobinami

fenyloizotiocyjanianu, połączony z dwukrotną cyklizacją i utworzeniem się układu o 2 rdzeniach chinolinowych, skondensowanych w położeniu 2,3—3,4, według równania:



(typ reakcji B)

Szczegóły badań nad tym procesem B oraz dowód budowy drobinowej uzyskanego połączenia, jako anilu 2'-fenylo-3',4',2,3-chinolino-chinolonu-4, podane zostały w r. 1937 [2]). W jednej z prac późniejszych wykazali K. Dziewoński i E. Cholewa, że związki tego typu tworzą się także, i to jako główny produkt reakcji, przy działaniu karbodwufenyloimidem na acetofenon i ketony pokrewne, przyczem autorzy przyjęli schemat reakcji według równania B. Rolę fenyloizotiocyjanianu przejmuje w tym przypadku karbodwufenyloimid (w równaniu B zamiast S grupa NC_6H_5).

Obecnie udało mi się stwierdzić, że istnieje jeszcze trzecia możliwość syntezy związków chinolino-chinolinowych przez zastosowanie połączeń typu α-trójaryloguanidyny w reakcji z metylo-aryloketonami. Trójaryloguanidyny rozkładają się w wyższej temp. na odpowiednią aminę i karbodwuaryloimid

$$C_6H_5N\,C(NHC_6H_5)_2 \longrightarrow C_6H_5NH_2 + C_6H_5N=C=NC_6H_5$$

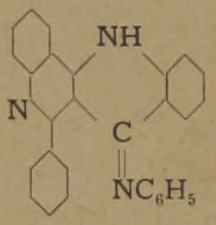
te zaś reagują następnie z metyloaryloketonem, przyczem najpierw wytwarza się anil ketonu, kondensujący się z kolei według równania B z karbodwufenyloimidem na połączenie o charakterze anilu chinolino-chinolonu (w równaniu B zamiast S grupa NC_6H_5). W zasadzie więc proces ten przypomina reakcję studiowaną przez K. Dziewońskiego i E. Cholewę. Stosowanie jednak połączeń typu trójaryloguanidyny okazało się korzystniejsze, daje bowiem rozleglejsze możliwości ich stosowania dla celów syntezy związków chinolino-chinolinowych. Trójaryloguanidyny należą, w przeciwieństwie do karbodwuaryloimidów, do połączeń łatwo dostępnych, ponadto jako substancje krystaliczne można je otrzymywać w stanie łatwiejszej do skontrolowania chemicznej czystości. Ma to zaś wielki wpływ na bieg ich kondensacji z ketonami. Niewielkie np. zanieczyszczenia tiokarbanilidem powodują kondensację głównie typu A, w kierunku więc związku jednochinolinowego. Przy zastosowaniu natomiast

czystej trójaryloguanidyny zachodzi kondensacja wyłącznie typu B, tj. wytwarzają się połączenia o skondensowanych 2 rdzeniach chinolinowych. W toku doświadczeń mogłem dalej stwierdzić, że do kondensacyj takich nadają się tylko ketony zawierające przy grupie karbonylowej z jednej strony jakikolwiek rodnik arylowy, z drugiej zaś grupę metylową. Ketony o alkilu wyższym (np. propiofenon $C_6H_5 . COCH_2CH_3$) albo też posiadające zamiast metylowej grupę alkarylową (np. desoksybenzoina $C_6H_5COCH_2C_6H_5$) kondensacji takiej nie ulegają. Przemawia to za słusznością równania B jako dobrze objaśniającego przebieg reakcji. Z drobiny ketonu 2 atomy węgla, jeden karbonylowy, drugi metylowy, biorą udział w budowie nowego pierścienia pirydynowego, stanowiąc przytem ilość do tego celu całkowicie wystarczającą a zarazem maksymalną. Wprowadzenie alkilu wyższego (np. w propiofenonie) uniemożliwia już zamknięcie się pierścienia pirydynowego.

Stosując z jednej strony różne związki typu α-trójaryloguanidyny z drugiej zaś różne metylo-aryloketony, można tą drogą uzyskać szereg połączeń, zawierających podstawowy układ drobinowy *2,3-3',4'*-chinolino-chinoliny. Wydajności produktów końcowych wahają się w zależności od rodzaju użytych do kondensacji związków w granicach 10—30%.

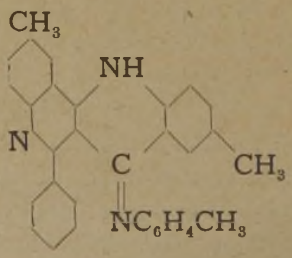
Przedmiotem dotychczasowych studiów były:

1) Kondensacja acetofenonu z trójfenyloguanidyną w temp. 210—290°, produkt reakcji: anil 2'-fenylo-3',-4'-*2,3*-chinolino-chinolonu-4 (I, żółte słupki sześcioboczne, t. t. 245—246°), identyczny z otrzymanym dawniej [2]).



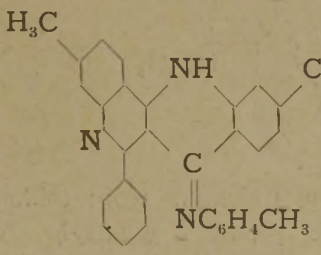
I

2) Kondensacja acetofenonu z trój-p-tolilo guanidyną w temp. 210—290°, produkt reakcji: p-tolil 2'-fenylo-6,6' -dwumetylo-3'-4'-2,3-chinolino-chinolonu-4 (II, żółte igły, t. t. 257—258°).



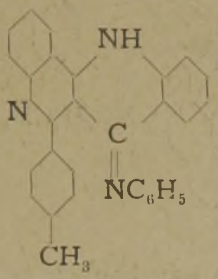
II

3) Kondensacja acetofenonu z trój-m-toliloguanidyną w temp. 210—290°, produkt reakcji: m-tolil 2'-fenylo-7,7'- (wzgl. 5,5') dwumetylo-3',4',2,3-chinolino-chinolonu-4 (III, długie, żółte igły, t. t. 225°).



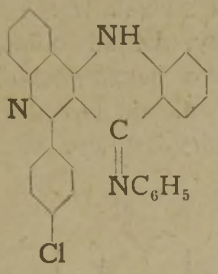
III

4) Kondensacja p-metyloacetofenonu z trójfenyloguanidyną w temp. 210—290°, produkt reakcji: anil 2'-p-metylofenylo-3',4',2,3-chinolino-chinolonu-4 (IV, żółte słupki, t. t. 222—223°). Substancja okazała się identyczną z otrzymaną dawniej [3]).



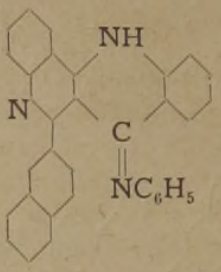
IV

5) Kondensacja p-chloroacetofenonu z trójfenyloguanidyną w temp. 210—290°, produkt reakcji. anil 2'-p-chlorofenylo-3',4',2,3-chinolino-chinolonu-4 (V, żółte igły t. t. 231—232°).



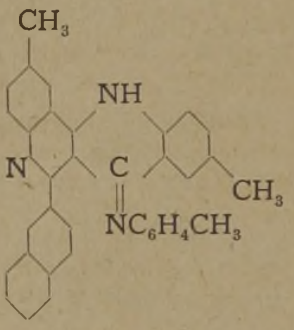
V

6) Kondensacja β-acetonaftalenu z trójfenyloguanidyną w temp. 210—290°, produkt reakcji: anil 2'-β-naftylo-3',4',2,3-chinolino-chinolonu-4 (VI, żółte igły, t. t. 257°).



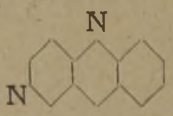
VI

7) Kondensacja β-acetonaftalenu z trój-p-tolilo-guanidyną w temp. 210—290°, produkt reakcji: p-tolil 2'-β-naftylo-6,6'-dwumetylo-3',4'2,3-chinolino-chinolonu-4 (VII pomar. żółte długie słupki, t. t. 293—294°).



VII

Charakterystyczną cechą uzyskanych tą metodą związków jest ich intensywna żółta barwa, w roztworach zaś silna fluorescencja żółta. Jeszcze intensywniejszą fluorescencję niebieską wykazują w roztworach tlenowe produkty, tworzące się ze wspomnianych połączeń przez hydrolityczne odszczepienie reszty anilowej. Pod tym względem przejawiają one cechy spotykane u związków akrydonowych, z którymi wiąże je pokrewieństwo budowy. Układ chinolino-chinoliny możemy bowiem rozpatrywać także jako benzo-pochodny pyrakrydyny tj. połączenia zbudowanego analogicznie do akrydyny, w której zamiast rdzenia benzenowego występuje pirydynowy.



Szczegóły doświadczeń, dotyczące przemian uzyskanych połączeń typu chinolino-chinoliny, będą podane w następnych publikacjach.

OPIS DOŚWIADCZEŃ.

Kondensacja acetofenonu z trójfenyloguanidyną. Anil 2'-fenylo-3'4,2,3-chinolino-chinolonu-4. (I).

10 g acetofenonu i 46 g trójfenyloguanidyny podgrzewa się do temp. 210°, poczem w ciągu 8 godzin podnosi się ją stopniowo, osiągając pod koniec 290°. Stop po oziębieniu wygotowuje się z małą ilością octu lod. Krystaliczny, żółty osad, nierozpuszczalny w occie odsącza się, suszy i przekrystalizowuje z benzenu lub toluenu. Żółte słupki o t. t. 245—246°. Substancja okazała się identyczna ze związkiem otrzymanym dawniej na innej drodze [2]).

Kondensacja acetofenonu z trój-p-tolilo-guanidyną. p-Tolil 2'-fenylo-6,6'-dwumetylo-3',4',2,3-chinolino-chinolonu-4. (II).

10 g acetofenonu i 57 g trój-p-tolilguanidyny stapia się w sposób analogiczny do podanego wyżej. Otrzymany produkt krystalizuje z małych ilości benzenu w żółtych igłach o t. t. 257—258°.

Analizy: 0,0207 g subst., 0,0642 g CO_2, 0,0107 g H_2O.
0,0176 g subst., 1,49 cm^3 N (21°, 748 mm).
$C_{31}H_{25}N_3$. — Obl. C 84,71, H 5,73, N 9,56. — Znal. C 84,64, H 5,78, N 9,67.

Pikrynian, $C_{31}H_{25}N_3 . C_6H_2(NO_2)_3OH$, wydziela się po zadaniu wrzącego roztworu 0,7 g związku II w 10 cm^3 toluenu 0,35 g kwasu pikrynowego. Żółte igły o t. t. 267° z rozkł.

Analiza: 0,0182 g subst., 2,01 cm^3 N (22°, 753 mm).
$C_{37}H_{28}O_7N_6$. — Obl. N 12,56. — Znal. N 12,66.

Kondensacja acetofenonu z trój-m-tolilguanidyną. m-Tolil 2'-fenylo-7,7' (wzgl. 5,5')-dwumetylo-3',4',2,3,-chinolino-chinolonu-4. (III).

10 g acetofenonu i 57 g trój-m-tolilguanidyny ogrzewa się i stop przerabia w sposób analogiczny do wyżej opisanego. Uzyskany produkt krystalizuje z małych ilości benzenu w długich igłach, barwy kanarkowo żółtej o t. t. 225°.

Analizy: 0,0227 g subst., 0,0704 g CO_2, 0,0118 g H_2O.
0,0208 g subst., 1,77 cm^3 N (23°, 746 mm).
$C_{31}H_{25}N_3$. — Obl. C 84,71, H 5,73, N 9,56. — Znal. C 84,63, H 5,82, N 9,63.

Pikrynian, $C_{31}H_{25}N_3 . C_6H_2(NO_2)_3OH$, otrzymuje się po zadaniu wrzącego roztworu 0,4 g związku III w 10 cm^3 0,2 g kwasu pikrynowego. Długie, żółte słupki o t. t. 251—252° z rozkł.

Analiza: 0,0184 g subst., 2,03 cm^3 N (22°, 751 mm).
$C_{37}H_{28}O_7N_6$. — Obl. N 12,56. — Znal. N 12,61.

Kondensacja p-metyloacetofenonu z trójfenyloguanidyną. Anil 2'-p-metylofenylo-3', 4', 2, 3-chinolino-chinolonu-4. (IV).

10 g p-metyloacetofenonu i 44 g trójfenyloguanidyny stapia się w warunkach podanych wyżej. Produkt reakcji krystalizuje z małych ilości benzenu w żółtych słupkach o t. t. 222—223°. Okazał się identyczny z opisanym dawniej [3]).

Kondensacja p-chloroacetofenonu z trójfenyloguanidyną. Anil 2'-p-chlorofenylo-3', 4', 2, 3-chinolino-chinolonu-4. (V).

10 g p-chloroacetofenonu i 38 g trójfenyloguanidyny ogrzewa się i stop w dalszym ciągu przerabia w sposób wyżej opisany. Uzyskany produkt krystalizuje z małych ilości benzenu w żółtych igłach o t. t. 231—232°.

Analizy: 0,0221 g subst., 0,0629 g CO_2, 0,0085 g H_2O.
0,0204 g subst., 1,73 cm^3 N (21°, 753 mm).
0,1843 g subst., 0,0605 g AgCl.
$C_{28}H_{18}N_3Cl$. — Obl. C 77,86, H 4,20, N 9,73, Cl 8,21. — Znal. C 77,67, H 4,30, N 9,76, Cl 8,12.

Pikrynian, $C_{28}H_{18}N_3Cl \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, wydziela się po zadaniu wrzącego roztworu 0,5 g związku V w 10 cm^3 toluenu 0,3 g kwasu pikrynowego. Żółte płytki rombowe o t. t. 256—257° z rozkł.

Analiza: 0,0194 g subst., 2,21 cm^3 N (23°, 744 mm).
$C_{34}H_{21}O_7N_6$. — Obl. N 12,71. — Znal. N 12,86.

Kondensacja ß-acetonaftalenu z trójfenyloguanidyną. Anil 2'-β-naftylo-3', 4', 2, 3-chinolino-chinolonu-4. (V).

10 β-acetonaftalenu i 34 g trójfenyloguanidyny stapia się w sposób opisany wyżej. Produkt reakcji krystalizuje z małych ilości benzenu lub mieszaniny chloroformu i alkoholu (1:1) w żółtych igłach o t. t. 256—257°.

Analizy: 0,0233 g subst., 0,0732 g CO_2, 0,0099 g H_2O.
0,0218 g subst., 1,83 cm^3 N (23°, 748 mm).
$C_{32}H_{21}N_3$. — Obl. C 85,87, H 4,73, N 9,39. — Znal. C 85,73, H 4,75, N 9,53.

Pikrynian, $C_{32}H_{21}N_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, tworzy się po zadaniu roztworu 0,5 g związku VI w 10 cm^3 toluenu 0,25 g kwasu pikrynowego. Żółte blaszki o t. t. 242—243° z rozkł.

Analiza: 0,0189 g subst,. 2,07 cm^3 N (22°, 753 mm).
$C_{38}H_{24}O_7N_6$. — Obl. N 12,42. — Znal. N 12,55.

Kondensacja β-acetonaftalenu z trój-p-tolilo-guanidyną. p-Tolil 2'-β-naftylo-6,6'-dwumetylo-3', 4', 2,3-chinolino-chinolonu-4. (VII).

10 g β-acetonaftalenu i 40 g trój-p-tolilo guanidyny stapia się i przerabia w sposób wyżej opisany. Otrzymany produkt krystalizuje z toluenu w żółtych słupkach o przekroju rombowym o t. t. *293—294°*.

Analizy: 0,0237 g subst., 0,0745 g CO_2, 0,0116 g H_2O.
0,0215 g subst., 1,65 cm^3 N (22°, 749 mm).
$C_{35}H_{27}N_3$. — Obl. C 85,86, H 5,56, N 8,58. — Znal. C 85,78, H 5,48, N 8,75.

Pikrynian, $C_{35}H_{27}N_3 . C_6H_2(NO_2)_3OH$, wydziela się po zadaniu 0,5 g związku VII w 10 cm^3 ksylenu 0,23 g kwasu pikrynowego. Długie, żółte słupki o t. t. *256—257°* z rozkł.

Analiza: 0,0192 g subst., 1,99 cm^3 N (24°, 747 mm).
$C_{41}H_{30}O_7N_6$. — Obl. N 11,69. — Znal. N 11,71.

Kraków. II Zakład Chemiczny U. J.

Resumé.

En faisant agir des méthyl-aryl-cétones sur les composés du type de triarylguanidine à *210—290°* on obtient des composés du type de dérivés de *3'*, *4'*, *2,3*-quinoléino quinoléine. Dans le cas le plus simple, comme celui de l'action de triphényl-guanidine sur l'acétophénone, la réaction poursuit en *3* phases. Tout d'abord la triphényl-guanidine se decompose (à haute temp.) en aniline et carbodiphénylimide. L'aniline avec l'acétophénone forme ensuite son anile, lequel à son tour se condense avec *2* molécules de carbodiphénylimide en formant l'anile de la *2'*-phényl-*3'*, *4'*, *2,3*-quinoléino-quinolone-4.

D'autres méthyl-aryl-cétones réagissant de la même façon avec des composés variés du type triarylguanidine, cette réaction peut être employée comme méthode générale de synthèse par des composés du type quinoléino-quinoléine. Les composés obtenus par cette voie forment des substances de couleur jaune, dont les solutions se caractérisent par une fluorescence jaune prononcé. Les condensations étudiés jusqu' ici sont les suivantes:

1) l'acétophénone et triphénylguanidine, produit: l'anile de la *2'*-phényl-*3'*, *4'*, *2,3*-quinoléino-quinolone-4, F. *245—246°*, I,

2) l'acétophénone et tri-p-tolyl-guanidine, produit: p-tolile de la *2'*-phényl-6,6'-diméthyl-*3'*, *4'*, *2,3*-quinoléino-quinolone-4, F. *257—258°*, II,

3) l'acétophénone et tri-m-tolylguanidine, produit: m-tolile de la *2'*-phényl-7,7'-(ou 5,5')-diméthyl-*3'*, *4'*, *2,3*-quinoléino-quinolone-4, F. *225°*, III,

4) p-méthylacétophénone et triphénylguanidine, produit: l'anile de la *2'*-p-méthylphényl-*3'*, *4'*, *2,3*-quinoléino-quinolone-4, F. *222—223°*, IV,

5) p-chloracétophénone et triphénylguanidine, produit: l'anile de la 2'-p-chlorphényl-3', 4', 2,3-quinoléino-quinolone-4, F. 231—232°, V,

6) β-acétonaphtalène et triphénylguanidine, produit: l'anile de la 2'-β-naphtyl-3', 4', 2,3-quinoléino-quinolone-4, F. 257°, VI,

7) β-acétonaphtalène et tri-p-tolylguanidine, produit: p-tolile de la 2'-β-naphtyl-6,6'-diméthyl-3', 4', 2.3-quinoléino-quinolone-4, F. 293—294°, VII.

Les composés ainsi obtenus ont été transformés en picrates, bien caractéristiques.

Laboratoire de
Chimie Organique de l'Université.
Kraków.

PRZYPISY

1) K. Dziewoński i J. Moszew, Roczniki Chemii **12**, 482 (1932).
2) J. Moszew, Rozprawy Wydz. Mat. Przyr. P. A. U. **51**, dz. A, 1—22 (1937).
3) K. Dziewoński i E. Cholewa, Bull. Acad. Pol. 1938, 551—555.

E. PŁAŻEK i J. RICHTER

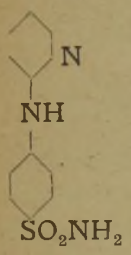
BENZOSULFAMIDOWE POCHODNE PIRYDYNY. II*).

Les dérivés benzsulfamidés de la pyridine.

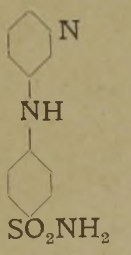
(Otrzymano 18. XII. 46).

Kontynuując badania nad pochodnymi benzosulfamidu, które zawierają w cząsteczce pierścień pirydynowy, otrzymaliśmy dwa związki izomeryczne znanego preparatu „sulfidyny" a mianowicie: preparat 1) 2-(4-sulfamidobenzo)aminopirydynę i preparat 2) 3-(4-sulfamidobenzo)aminopirydynę. Pierwszy preparat można łatwo otrzymać przez ogrzewanie w temp. 140°—150° równocząsteczkowych ilości 2-chloropirydyny i 4-aminobenzosulfamidu (tak zwanego białego prontozylu). Drugi związek otrzymujemy stosując reakcję Ullmanna ogrzewając mieszaninę 3-bromopirydyny, 4-aminobenzosulfamidu, bezwodnego K_2CO_3, nieznaczną ilość opiłek miedzi oraz KJ jako katalizatora.

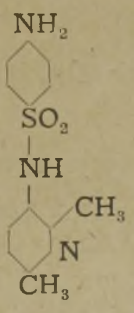
Obydwa izomery różnią się dość znacznie pod względem swych własności elektrochemicznych. Podczas gdy preparat pierwszy rozpuszcza się tylko w roztworze NaOH, to preparat drugi rozpuszcza się także w rozczynie Na_2CO_3 i w wodnym amoniaku. Obydwa te



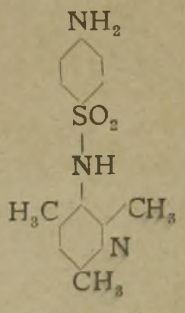
Preparat 1.



Preparat 2.



Preparat 3.



Preparat 4.

związki rozpuszczają się w rozcieńczonych kwasach mineralnych, a nie rozpuszczają się w kwasie octowym.

Ażeby przekonać się, jak wpływa wprowadzenie grup metylowych do pierścienia pirydynowego, otrzymaliśmy sulfamidowe po-

*) Pierwsza część tej pracy była oddana pod tym tytułem do druku w 1941 r. celem umieszczenia w czasopiśmie „Żurnał obszczej Chimii" w Moskwie.

chodne aminopochodnych pirydyny, które zawierają grupy metylowe w pierścieniu, a mianowicie pochodną 3-aminolutydyny (3-amino-2,6-dwumetylopirydyny) i pochodną 3-aminokolidyny (3-amino-2,4,6-trójmetylopirydyny). Z obu otrzymanych związków (preparat 3 i preparat 4) szczególnie interesująca jest pochodna kolidyny z powodu bardzo dobrej rozpuszczalności w wodzie.

OPIS DOŚWIADCZEŃ.

2-(4-sulfamidobenzo)-aminopirydyna.

Preparat I

10 g 4-aminobenzosulfamidu ogrzewa się z 7 g 2-chloropirydyny w kąpieli metalowej w ciągu $^1/_2$ godz. w temp. 150° a następnie $^1/_2$ godz. w temp. 160°—170°. Po ochłodzeniu traktuje się stop wodą: część produktu rozpada się na krystaliczny proszek, część przechodzi do roztworu po dłuższym działaniu wody. Jeżeli przesącz zadać amoniakiem, wydziela się bezbarwny osad. Osad ten łączy się z wydzielonym poprzednio przy działaniu wody krystalicznym proszkiem i przekrystalizowuje z alkoholu. Otrzymuje się krystaliczny produkt o temp. topnienia 224°. Związek ten rozpuszcza się w rozcieńczonych kwasach mineralnych i wodnym roztworze NaOH. Nie rozpuszcza się w wodnym amoniaku ani w roztworach węglanów.

Analizy: 0,0224 g : 3,52 cm^3 N_2 (20°, 724 mm); 0,1282 g : 0,1165 g $BaSO_4$.
Obliczono dla: $C_{11}H_{11}O_9N_3S$: 16,87% N, 12,85% S.
Znaleziono: 16,93% N, 12,48% S.

3-(4-sulfamidobenzo)aminopirydyna.

Preparat II

4 g 4-aminobenzosulfamidu, 4 g 3-bromopirydyny, 2 g bezwodnego K_2CO_3, 0,4 g proszku miedzi oraz 0,15 g KJ ogrzewa się w kąpieli metalowej w ciągu 1,5 godz. do temp. 160°—170°, a następnie przez godzinę do 190°—200°. Po ochłodzeniu rozpuszcza się masę poreakcyjną w rozcieńczonym HCl i odsącza od miedzi. Przesącz zadaje się amoniakiem aż wydzielony początkowo osad się rozpuści. Następnie przez zakwaszenie kwasem octowym — wydziela się surowy produkt, który dwukrotnie krystalizuje z mieszaniny alkoholu i pirydyny. Czysty związek topi się w temp. 255°. Rozpuszcza się w rozcieńczonych kwasach mineralnych, w amoniaku i wodnych roztworach węglanów alkalicznych.

Analizy: 0,0187 g : 2,94 cm^3 N_2 (28°, 728 mm); 0,1452 g : 0,1327 g $BaSO_4$.
Obliczono dla $C_{11}H_{11}O_2N_3S$: 16,87% N, 12,85% S.
Znaleziono: 16,98% N, 12,55% S.

3-(4-aminobenzosulfo)-amino-2,6-dwumetylopirydyna.
Preparat III

6 g 3-amino-2,6-dwumetylopirydyny rozpuszcza się w 20 cm^3 pirydyny i zadaje 11,4 g 4-acetyloaminobenzosulfochlorku. Po $^1/_2$ godzinie wlewa się ciecz reakcyjną do 200 cm^3 wody; powstaje surowy produkt kondensacji częściowo w formie kleistej masy. Po niedługim staniu cała substancja twardnieje i może być odfiltrowana. Do dalszej przeróbki używamy surowego produktu. 3-(4-acetyloaminobenzosulfo)amino-2,6-dwumetylopirydynę w czystej postaci można otrzymać przez krystalizację z wody. Wytworzone kryształy zawierają wodę krystalizacyjną. W celu otrzymania bezwodnej substancji trzeba przekrystalizowany produkt suszyć w próżni w temp. kąpieli parowej w ciągu dwóch godzin.

Analizy: 0,0216 g : 2,65 cm^3 N_2 (20°, 726 mm); 0,160 g : 0,1162 g $BaSO_4$.
Obliczono dla: $C_{15}H_{17}O_3N_3S$: 13,17% N, 10,03% S.
Znaleziono: 13,26% N, 9,92% S.

Surową 3-acetyloamino-(4-aminobenzosulfo)-2,6-dwumetylopirydynę zmydla się, ogrzewając w ciągu 1 godz. z 10-ciokrotną ilością 10% NaOH w kąpieli wodnej. Otrzymany w ten sposób roztwór zakwasza się kwasem octowym, przy czym wydziela się surowy produkt. Już po jednokrotnej krystalizacji z alkoholu substancja staje się zupełnie czysta. Temp. top. 211°. Związek rozpuszcza się w kwasie octowym, w rozcieńczonych kwasach mineralnych, w wodnym roztworze NaOH oraz w wodnym roztworze amoniaku.

Analizy: 0,0194 g : 2,68 cm^3 N_2 (20°, 726 mm); 0,1528 g : 0,1250 g $BaSO_4$.
Znaleziono: 14,93% N, 11,24% S.

3-(4-aminobenzosulfo)-amino-2,4,6-trójmetylopirydyna.
Preparat IV

4 g 3-amino 2,4,6-trójmetylopirydyny (3-aminokolidyny) rozpuszcza się w 12 cm^3 pirydyny i dodaje 8 g acetyloaminobenzosulfochlorku. Po $^1/_2$ godzinie wlewa się ciecz do 60 cm^3 alkoholu i dodaje 10 cm^3 eteru. Wytworzony surowy związek odsączamy i przemywamy mieszaniną alkoholu i eteru. Surowy produkt nadaje się do dalszej przeróbki. Zupełnie czysty związek acetylowy otrzymuje się przez krystalizację z alkoholu.

Temp. top. 247°. Związek rozpuszcza się łatwo w wodzie.

Analizy: 0,0242 g : 2,75 cm^3 N_2 (22,742 mm); 0,1689 g : 0,115 g $BaSO_4$.
Obliczono dla: $C_{13}H_{25}O_2S_2S$: 15,16% N, 11,55% S.
Obliczono dla: $C_{16}H_{14}O_3N_3S$: 12,61% N, 9,61% S.
Znaleziono: 12,45% N, 9,42% S.

Zmydlenie surowego związku acetylowego.

4 g preparatu rozpuszcza się w 16 cm^3 8% HCl i ogrzewa w kąpieli parowej w ciągu 1 godz. Podczas ogrzewania obserwujemy wydzielanie się znacznej ilości kryształów w postaci igiełek. Po skończeniu ogrzewania dodajemy nadmiar amoniaku, zakwaszamy kwasem octowym i odparowujemy do sucha na łaźni parowej. Pozostałość zagotowuje się dwukrotnie z 10 cm^3 pirydyny, odsącza od nierozpuszczonego osadu i połączone wyciągi pirydynowe odparowuje na łaźni parowej do sucha. Pozostałość dwukrotnie przekrystalizowuje się z alkoholu; pierwszy raz z dodatkiem niewielkiej ilości eteru. W ten sposób otrzymuje się krystaliczną substancję o temp. top. 184°, która jest czystą 3-(4-aminobenzosulfo)-amino-2,4,6-trójmetylopirydyną. Związek rozpuszcza się bardzo dobrze w wodzie i dość dobrze w alkoholu. Wodny roztwór ma odczyn obojętny na lakmus.

Analizy: 0,0236 g : 3,15 cm^3 N_2 (19,730 mm); 0,1662 g : 0,1292 g $BaSO_4$.
Obliczono dla: $C_{14}H_{17}O_2N_2S$: 14,43% N, 11% S.
Znaleziono: 14,60% N, 10,68% S.

Resumé.

En poursuivant les recherches sur les sulfamides contenant le noyau pyridique, les auteurs ont preparé deux produits, qui sont isomères avec la 2-(4-aminobenzène-sulfo)aminopyridine (Dagenan M&B, Sulfidine, Sulfapyridine etc.). Ces deux composés contiennent le reste pyridique dans l'aminogroupe et non dans le groupe sulfamidique. Le premier de ces produits se forme avec un bon rendement par l'action de la 2-chloropyridine sur le 4-aminobenzènesulfamide (PRONTOSIL ALBUM, STREPTOCIDE etc.). Le deuxième a été obtenu avec un faible rendement, en faisant réagir la 3-bromopyridine sur le 4-aminobenzènesulfamide en présence d'un catalyseur cuivrique. Les auteurs ont obtenu en outre deux dérivés sulfamidiques de la 2,6-diméthyl-3-aminopyridine et 2,4,6-triméthyl-3-nitropyridine, avec l'intention d'étudier l'influence de la présence de groupes méthyliques dans le noyau pyridique sur les proprietés thérapeutiques des composés. Le dérivé de la 2,4,6-triméthyl-3-aminopyridine se distingue par une bonne solubilité dans l'eau.

Le travail a été éffectué en 1941.

DZIAŁ NOTATEK LABORATORYJNYCH

IRENA URBANOWICZÓWNA

OZNACZANIE ZANIECZYSZCZEŃ ORGANICZNYCH W WODZIE

Determination of organic matter in water

(Otrzymano dn. 31. VII. 1946)

CHARAKTERYSTYKA OGÓLNA

Wszelkie wody stosowane czy to w technice, czy w użyciu domowym, a także wody ściekowe mogą zawierać pewną ilość ciał organicznych pochodzenia roślinnego lub zwierzęcego. Oznaczenie ciał organicznych w wodzie ma zasadnicze znaczenie nie tylko ze względów sanitarnych, lecz również ze względu na wybór metody jej oczyszczania. Substancje organiczne pochodzenia zwierzęcego wskazują na niebezpieczeństwo przenikania wraz z nimi bakteryj chorobotwórczych. Bezpośrednio nie można ani rozpoznać pochodzenia związków organicznych, ani oznaczyć ich ilościowo. O całkowitej ich ilości daje pojęcie zdolność związków organicznych redukowania pewnych substancyj utleniających. Metody oznaczania utlenialności wody są przeważnie oparte na utlenianiu roztworem $KMnO_4$ [1–6]). W ostatnich czasach powstało również kilka metod utleniania roztworem $K_2Cr_2O_7$ oraz KJO_3 [7]).

Metody manganometryczne. Metody manganometryczne możemy podzielić na dwie zasadnicze grupy: w środowisku kwaśnym i w środowisku alkalicznym. W środowisku kwaśnym zachodzi następujący rozkład nadmanganianu:

$$2KMnO_4 = K_2O + 2MnO + 5O,$$

zaś w środowisku alkalicznym:

$$2KMnO_4 = K_2O + 2MnO_2 + 3O,$$

Środowisko alkaliczne stosujemy wtedy, gdy oznaczamy substancje organiczne zawierające azot. — Metody manganometryczne mają wiele braków, wynikających z natury samego utleniacza. Roztwór nadmanganianu, nawet obojętny, zmienia z biegiem czasu stężenie. Podczas gotowania w kwaśnym roztworze rozkłada się z wydzieleniem tlenu. Stopień rozkładu zależy przytem od stężenia rozpuszczonej soli, od stężenia jonów wodorowych, od temperatury i wreszcie od czasu stania. Od-

twarzalne wyniki możemy otrzymać jedynie pracując w tych samych warunkach: objętość roztworu, stężenie, ilość dodanego kwasu siarkowego, czas wrzenia, sposób mianowania — muszą być zawsze te same. Należy przytem zaznaczyć, że tylko nieliczne związki organiczne utleniają się całkowicie, a niektóre nie utleniają się zupełnie. Dlatego też metody manganometryczne dają niepełne pojęcie o istotnej zawartości związków organicznych w wodzie.

Metody użycia $K_2Cr_2O_7$[7]). Istnieje kilka metod utleniania zapomocą dwuchromianu potasowego.

Metoda Abbota: utleniamy $K_2Cr_2O_7$ wobec stężonego H_2SO_4. Druga metoda tak zwana szybka stosuje w charakterze katalizatora Ag_2SO_4.

Metoda Tiurina: substancje organiczne utlenia się we wrzącym roztworze dwuchromianem potasowym, w obecności Ag_2SO_4 — jako katalizatora. Nadmiar $K_2Cr_2O_7$ mianuje się roztworem soli Mohra, przy użyciu, jako indykatora, dwufenyloaminy z kwasem fosforowym. Dwuchromian potasowy ma tę zaletę, że podczas gotowania rozkłada się w mniejszym stopniu niż nadmanganian i podczas stania nie zmienia swego stężenia. Stosowana jednak do miareczkowania sól Mohra zmienia łatwo swe miano. Oprócz tego w obecności chlorowców $K_2Cr_2O_7$ zużywa się na reakcję z nimi. Chlorowce można usunąć albo strącając je, albo odparowując w kwaśnym roztworze, co pociąga jednak częściową stratę substancyj organicznych. Pozatem wiadomo, że nie wszystkie substancje organiczne utleniają się zapomocą $K_2Cr_2O_7$ do CO_2 i H_2O.

Metoda jodanowa[7]) polega na utlenieniu ciał organicznych, w mocno zakwaszonym (H_2SO_4) roztworze, przez tlen wywiązujący się wskutek rozkładu KJO_3 zgodnie z równaniem:

$$6\ KJO_3 + 3\ H_2SO_4 = 3\ K_2SO_4 + 3\ H_2O + 3\ J_2 + 15\ O.$$

(Jodan potasowy ogrzewany z kwasem siarkowym bez ciał organicznych do 200° nie wydziela jodu). Metoda ma tę zaletę, że KJO_3 jest dobrym utleniaczem, trwałym w roztworze i podczas ogrzewania. W obecności chlorowców część jodanu zużywa się na reakcję z nimi. Dlatego też przed oznaczeniem ciał organicznych należy uprzednio oznaczyć chlorowce. Reakcja między jodanem a chlorowcami przebiega według równania:

$$2\ KJO_3 + 10\ NaCl + 6\ H_2SO_4 = K_2SO_4 + 5\ Na_2SO_4 + 6\ H_2O + J_2 + 5\ Cl_2.$$

Chlorowce oznaczamy metodą Volhardta.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Cel pracy. Celem pracy było przeprowadzenie badań porównawczych nad utlenialnością wody metodą manganometryczną, prawie powszechnie stosowaną, oraz jodanową, dla przekonania się, która z nich daje bardziej prawdziwe wyniki. Aby się można było zorientować o bezwzględnej dokładności pomiarowej, stosowałam czyste preparaty organiczne. Do utleniania brałam kolejno d-glukozę, maltozę, fenol, oraz kwas benzoesowy. Za właściwą utlenialność uwa-

żamy tę ilość tlenu, która zużywa się na całkowite utlenienie wymienionych ciał organicznych do CO_2 i H_2O. Utlenialność obliczona teoretycznie dla wyżej wymienionych ciał, w odniesieniu do 1 g danego ciała, przedstawia się następująco:

d-glukoza ($C_6H_{12}O_6$)	1,0661 g O_2
maltoza ($C_{12}H_{22}O_{11}$)	1,1222 g O_2
fenol (C_6H_5OH)	2,3818 g O_2
kwas benzoesowy (C_6H_5COOH)	1,9664 g O_2

Metoda badań. Z metod manganometrycznych wybrałam metodę najczęściej stosowaną, w środowisku kwaśnym.

Aby wykonać oznaczenie, oczyszczamy najpierw kolbę Erlenmeyera à 300 ccm gotując w niej wodę zakwaszoną H_2SO_4, z kilkoma ccm roztworu $KMnO_4$, następnie po wylaniu cieczy, odmierzamy 100 ccm badanej wody, dodajemy 10 ccm 0,01n $KMnO_4$ i zagotowujemy na silnym ogniu. Po zagotowaniu zmniejszamy płomień, utrzymując ciecz w stanie spokojnego wrzenia. Po upływie 10 minut od zagotowania zdejmujemy kolbę z trójnoga, dodajemy powoli 10 ccm H_2SO_4 (1 : 3) i niezwłocznie 10 ccm 0,01 n kwasu szczawiowego. Gdy ciecz odbarwi się całkowicie, mianujemy ją po paru minutach 0,01 n $KMnO_4$ do słabo różowego zabarwienia. Od liczby ccm zużytego $KMnO_4$ należy odjąć poprawkę na rozkład $KMnO_4$ w czasie gotowania (w naszych warunkach 0,02 ccm).

Równolegle z oznaczeniami utlenialności wody metodą manganometryczną, przeprowadzałam oznaczenia metodą jodanową.

Do erlenmeyerki 300 ccm wlewamy pipetką 3 ccm 5% roztworu KJO_3, następnie 20 ccm stężonego kwasu siarkowego (80%) i wreszcie ostrożnie 5 ccm badanej wody. Do kolby wrzuca się parę kapilarek. Kolbę bez wstrząsania łączy się z chłodnicą zwrotną i stawia na siatkę azbestową. Temperaturę zwiększa się stopniowo do 200°. Jednocześnie w drugiej takiej samej kolbie przeprowadzamy doświadczenie kontrolne z wodą destylowaną, wolną od substancyj organicznych. Utlenianie zaczyna się z chwilą ogrzewania, co można poznać po wydzielających się parach jodu. Roztwór nabiera barwy zielonożółtej. Gdy kolba ostygnie, rozcieńcza się jej zawartość 40--50 ccm wody destylowanej i dokładnie miesza. Podczas rozcieńczania wodą następuje wydzielenie pozostałego jodu, o czym świadczy żółte zabarwienie. Następnie oznaczamy nadmiar KJO_3. Zawartość kolby przelewa się do większej erlenmejerki i rozcieńcza do 300—400 ccm, dodaje 10 ccm 10% roztworu KJ, nakrywa kolbę probówką i zostawia w ciemnym miejscu na 15 minut. Wydzielony jod miareczkuje się 0,1 n. $Na_2S_2O_3$. Z różnicy między ilością tiosiarczanu zużytego na właściwą analizę wody i na doświadczenie kontrolne z wodą destylowaną, obliczamy ilość mg tlenu, zużytą na utlenienie ciał organicznych.

Wyniki pomiarów. W tablicy 1-ej zestawiłam utlenialność wody obliczoną teoretycznie i oznaczoną doświadczalnie zapomocą metody manganometrycznej. Oznaczanie przeprowadzano w trzech równoległych próbach.

Tablica 1.

Utlenialność wody obliczona teoretycznie i oznaczona doświadczalnie metodą manganometryczną.

Nazwa związku	utlenialność teoretyczna	utlenialność oznaczona manganometrycznie 1.	2.	3.	średnio
d-glukoza	1,0661	0,5570	0.5591	0,5564	0,5575
maltoza	1,1221	0,6760	0,6430	0,6180	0,6457
fenol	2,3818	2,0015	2,1234	2,0250	2,0499
kwas benzoesowy	1,9664	nie ulega utlenieniu			

Wyniki uzyskane z tą samą wodą przy zastosowaniu metody jodanowej zostały podane w tablicy 2-ej.

Tablica 2.

Utlenialność wody obliczona teoretycznie i oznaczona doświadczalnie metodą jodanową.

Nazwa związku	utlenialność teoretyczna	utlenialność oznaczona metodą jodanową 1.	2.	3.	średnio
d-glukoza	1,0661	1,0143	1,0521	1,0318	1,0327
maltoza	1,2221	1,1023	1,1340	1,1150	1,1171
fenol	2,3818	2,2510	2,1967	2,2113	2,2197
kwas benzoesowy	1,9664	2,0123	2,0230	2,0258	2,0202

Dla lepszego uplastycznienia wyników zestawiono w tablicy 3-ej wartości uzyskane metodą manganometryczną i jodanową, wyrażając je w % wartości teoretycznej.

Tablica 3.

Zestawienie wyników uzyskanych metodą manganometryczną i jodanową w % wartości teoretycznej.

Nazwa związku	Utlenialność w % wartości teoretycznej metoda manganometryczna	metoda jodanowa
d-glukoza	52,3	96,8
maltoza	57,5	99,7
fenol	86,1	93,2
kwas benzoesowy	0	100,3

Jak widzimy, wyniki uzyskane metodą manganometryczną są znacznie mniejsze od wartości teoretycznej, podczas gdy przy zastosowaniu metody jodanowej odchylenia nie przekraczają kilku %. Metoda zatem jodanowa daje istotnie prawdziwe wyniki.

STRESZCZENIE WYNIKÓW

Zbadano utlenialność różnych związków organicznych w wodzie, a mianowicie **d**-glukozy, maltozy, fenolu i kwasu benzoesowego zapomocą dwóch metod: a) przy użyciu $KMnO_4$ w kwaśnym roztworze; b) przy użyciu KJO_3 w roztworze zakwaszonym H_2SO_4. Okazało się, że metoda manganometryczna daje rezultaty znacznie mniejsze od wartości teoretycznej, a przy kwasie benzoesowym zawodzi całkowicie, podczas gdy odchylenia przy zastosowaniu metody jodanowej nie przekraczają kilku %.

Praca została wykonana w Zakładzie Chemii Technicznej Uniwersytetu Stefana Batorego w Wilnie pod kierownictwem ś. p. Prof. Dra Iwanowskiego.

Summary.

Determination of organic matter in water is described and discussed. Concentration of pure organic substances (**d**-glucose, maltose, phenol and bensoic acid) in aqueous solution was determined by two methods: 1) oxidation with $KMnO_4$ found to be more convenient and 2) oxidation with KJO_3. The results are shown in table 1 and 2.

The values obtained with $KMnO_4$-method are about some ten below the calculated, whereas those obtained by KJO_3-oxidation are in good agreement with theory.

PRZYPISY.

1) Ohlmüller i Spitta. Die Untersuchung und Beurteilung des Wassers und des Abwassers. 2) P. Mounier. Parvianalyse chimique et toxicologique des eaux potables. 3) Olszewski. Chemische Technologie des Wassers. 4) Ver. Deut. Chem., Berlin 1927—1931 r. 5) Jahrb. 1.—5. für Wasserchemie und Wassereinigungstechnik. 6) Klut. Untersuchung des Wassers an Ort und Stelle. 7) Wodosnabżenie i sanitarnaja technika. r. 1938.

JULIAN KAMECKI

W SPRAWIE OZNACZANIA TŁUSZCZÓW W PREPARATACH MLECZNYCH

Determination of fatty acids in milk preparations

(Otrzymano dn. 29. IV. 1946).

W toku analiz preparatów mlecznych wystąpiło na jaw niebezpieczeństwo bezkrytycznego stosowania metody oznaczania tłuszczu metodą Schmida i Bądzyńskiego. Uzyskane wyniki wskazywać się zdawały na możliwość rozkładu kwasów tłuszczowych względnie ujścia lotnych kwasów tłuszczowych w czasie gotowania z kwasem, przepisanego w metodzie Schmida i Bądzyńskiego. Istotnie wkrótce po powyższych wynikach otrzymałem pracę Grossfelda i Schroedera (1), w której autorzy stwierdzają, że metoda Schmida i Bądzyńskiego dla starych preparatów mleka suszonego daje wyniki za niskie. Tłumaczenia tego zjawiska autorzy nie podają. O możliwościach zmian tłuszczów przy gotowaniu z kwasem solnym w metodzie Schmida i Bądzyńskiego wspominają również Bömer i Grossfeld (2). Poniżej podam wyniki, które doprowadziły mnie do zachwiania zaufania w wyniki metody Schmida i Bądzyńskiego.

Do oznaczania tłuszczu w konserwach mlecznych (mleko zgęszczone i suszone) poleca Bömer, Juckenack i Tillmans (3) metodę Schmida i Bądzyńskiego oraz metodę Gerbera.

Zasadniczą cechą metody Schmida i Bądzyńskiego jest rozłożenie substancyj białkowych przez gotowanie z kwasem i następująca ekstrakcja tłuszczu odpowiednim rozpuszczalnikiem. W opisie pozostaje jeszcze jeden punkt niejasny — mianowicie warunki suszenia wyekstrahowanego tłuszczu.

Powszechnie uznaną metodą oznaczania tłuszczu w serze jest metoda Schmida-Bądzyńskiego i Ratzlaffa. Jest to w zasadzie połączenie metody Schmida i Bądzyńskiego z metodą Gottlieba-Rösego. Sposób postępowania został opracowany i dokładnie opisany, lecz w trzech różnych wersjach. Według metody opisanej w „Entwürfe zu Festsetzungen über Lebensmittel; H. 4, 20. II. 1913" wydzielony tłuszcz po oddestylowaniu rozpuszczalnika suszy się w 100° przez godzinę i po ostudzeniu w eksykatorze waży. Nottbohm i Baumann (4) po oddestylowaniu rozpuszczalnika pole-

cają suszyć w 105° przez godzinę. Umowa międzynarodowa z 26. IV 1934 w Rzymie (ujednostajnienie pobierania i analizowania próbek sera) przepisuje po oddestylowaniu rozpuszczalnika suszenie w 102° do stałej wagi.

Według Nottbohma (5) zgodne wyniki uzyskuje się tylko przy dokładnym przestrzeganiu przepisów. Tymczasem powyższe metody między innymi różnią się warunkami suszenia tłuszczu. Poza tym nie miałem żadnych wątpliwości co do możliwości stosowania metody Schmida i Bądzyńskiego do oznaczania zawartości tłuszczu w konserwach mlecznych.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Do analizy otrzymałem preparat mleczny suchy, otrzymany z mleka pełnego z dodatkiem sacharozy i preparatu maltozo-dekstrynowego. Prosta ekstrakcja tłuszczu rozpuszczalnikami tłuszczowymi np. metodą Soxhletta nie mogła w tym wypadku dać zadowalających rezultatów, gdyż tłuszcz pokryty ciałami białkowymi i węglowodanami nie ulegał po większej części ekstrakcji. Mogły w tym wypadku wchodzić w grę metody ekstrakcyjne po poprzednim rozpuszczeniu i roztworzeniu osłony białkowo-węglowodanowej. Warunkowi temu odpowiadają polecane metody Schmida-Bądzyńskiego i Gerbera.

Oznaczenie tłuszczu metodą Gerbera (w modyfikacji Gulika) (6).

3 g drobno sproszkowanego preparatu odważa się w naczyńku dziurkowanym butyrometru Gulika. Umieszcza się w butyrometrze i z drugiej strony nalewa 10 ccm kwasu siarkowego o gęstości 1,50. Wstawia butyrometr do łaźni wodnej ogrzanej do 70° i często wstrząsa, aż się wszystko rozpuści. Wtedy dodaje się 1 ccm czystego alkoholu amylowego i wstrząsa wielokrotnie. Następnie dodaje tyle kwasu, aby warstwa tłuszczowa leżała w zasięgu skali i przez 10 minut wiruje. Poczem wstawia się do łaźni ogrzanej do 65° i odczytuje. Ponownie poddaje się wirowaniu, ustala temperaturę przez wstawienie do łaźni i odczytuje ponownie.

Oznaczenie tłuszczu metodą Schmida i Bądzyńskiego.

5 g preparatu zadaje się 5 ccm kwasu solnego o c. wł. 1,124, ogrzewa nad płomieniem, aż pienienie cieczy się zmniejszy, wtedy gotuje ostrożnie przez 20 minut. Oziębia się i przenosi do specjalnego cylindra lub cylindra z podziałką i doszlifowanym korkiem szklanym na 100 ccm. Zadaje się amoniakiem do wyraźnego zapachu i dodaje 10 ccm 95% alkoholu, wytrząsa, dodaje 25 ccm eteru, znowu wytrząsa i dodaje 25 ccm eteru naftowego i znowu silnie wytrząsa. Wtedy pozostawia się aż do wyklarowania, odczytuje objętość warstwy tłuszczowo-eterowej, pobiera ściśle określoną ilość tej warstwy (winna przytym pozostać nad warstwą wodną warstewka 1 ccm eterowa) i przenosi do odważonej kolbki. Eter oddestylowuje się, suszy w 100° przez godzinę i waży. Przelicza się objętość warstwy eterowej.

Według innej modyfikacji tej metody wydzielony tłuszcz suszy się do stałej wagi.

Rezultaty analiz wykonanych według podanych przepisów zestawiłem w tablicy I.

Tablica I.

Zawartość tłuszczu w preparacie mleczno-węglowodanowym.

Nr. prep.	Zawartość tłuszczu met. Gerbera-Gulika w %	Zawartość tłuszczu met. Schmida-Bądzyńskiego Suszone 1 godz. w 100—102°	Suszone do stałej wagi w 100—102°
030738	13,1	11,6	10,3
070838	11,3	11,1	10,4

DYSKUSJA WYNIKÓW

Zgodność wyników między sobą otrzymanych metodą Gerbera-Gulika była bardzo dobra — wahania poszczególnych oznaczeń nie przekraczały 0,1%. Zgodność wyników uzyskanych metodą Schmida i Bądzyńskiego była gorsza, zwłaszcza suszenie do stałej wagi dawało wyniki różne nawet o 1%. Nieoczekiwany był rezultat analizy preparatu 030738, dla którego analiza metodą Gerbera-Gulika dała wynik o 1,5% wyższy niż uzyskany metodą Schmida-Bądzyńskiego. W drugim wypadku preparatu 070838 różnica wyniosła tylko 0,2%. Butyrometr użyty do pomiarów, jak również pipety były sprawdzone a same oznaczenia wykonane wielokrotnie. Różnica wyników musi posiadać źródło we własnościach powyższych preparatów oraz brakach metody Schmida i Bądzyńskiego. Słabą stroną tej ostatniej jest gotowanie analizowanej próbki z kwasem solnym na wolnym powietrzu. W tych warunkach, jak wspomniałem, może nastąpić rozkład kwasów tłuszczowych, jak również ewentualne ulotnienie się lotniejszych kwasów tłuszczowych.

Wniosek ten zdają się potwierdzać wyniki Grossfelda i Schroedera (1). Znaleźli oni w starych próbkach mleka suszonego zawartości tłuszczu zestawione w tablicy II.

Tablica II.

Porównawcze wyniki analiz starych próbek mleka uzyskane przez Grossfelda i Schroedera.

Preparat	% tłuszczu po rozłożeniu kwasem solnym Wg Ewersa	Wg Weibulla	% tłuszczu Wg Schloemera i Raucha	Wg Grossfelda i Schroedera
Mleko suszone pełne	20,9	19,3	24,7	24,2
Mleko suszone pełne	16,7	18,5	23,9	23,4
Mleko otrzymane met. Krauzego	20,0	20,5	23,5	23,8
Mleko suszone na walcach	18,4	19,6	24,9	24,5

Wyniki uzyskane zapomocą roztwarzania kwasem solnym są dużo niższe niż uzyskane innymi metodami. Niewątpliwie zatem metoda Schmida i Bądzyńskiego kryje w sobie niebezpieczeństwo uzyskiwania wyników za niskich.

Z metod suszenia wydzielonego tłuszczu należy wybrać na podstawie wyników podanych w tabeli I, suszenie w 100° do 102° przez 1 godzinę. Suszenie do stałej wagi może również wyniki obniżyć.

STRESZCZENIE

W ciągu analizowania preparatów mleczno-węglowodanowych zauważył autor, że metoda Schmida i Bądzyńskiego, oparta na rozłożeniu próbki przez gotowanie z kwasem solnym może w niektórych wypadkach dawać wyniki za niskie. Tłumaczy to autor możliwością rozkładu kwasów tłuszczowych w czasie gotowania z kwasem solnym jak również ewentualnym wyparowaniem lotniejszych kwasów tłuszczowych. Metoda Schmida i Bądzyńskiego, chociaż niejednokrotnie daje zadowalające rezultaty, nie może mieć powszechnego zastosowania i wyniki jej należy traktować ostrożnie. Co do suszenia tłuszczu wydzielonego w metodzie Schmida i Bądzyńskiego, to należy stosować suszenie w 100—102° przez 1 godzinę. Dłuższe suszenie daje wyniki za niskie.

Laboratorium analityczne firmy dr. A. Wander
Kraków, 1944.

Summary.

The Schmid-Bądzyński method applied to milk-carbohydrated preparations has been found to give too low values for fatty acids content. It is supposed that the deficit is due to boiling with hydrochloric acid (prescribed by the method), involving some decomposition of the acids and loss of volatile acid through evaporation. Too low values were also obtained when the separated acids were dried longer than an hour. It is recommended to dry them at 100—102° for an hour.

PRZYPISY.

1) Grossfeld i Schroeder, Z. f. Unters. d. Lebensmittel., 85, 225 (1943). 2) Bömer i Grossfeld, Handb. der Lebensmittelch., IV, str. 314. 3) Bömer, Juckenack i Tillmans, Hb. der Lebensmittelch., III, str. 228. 4) Nottbohm i Baumann, Z. f. Unters. d. Lebensmittel., 67, 307 (1934). 5) Nottbohm, Z. f. Unters. d. Lebens., 67, 315 (1934). 6) „Schweiz. Lebensmittelbuch", wyd. IV, 1937, str. 63.

KSIĄŻKI NADESŁANE DO REDAKCJI

Tadeusz Miłobędzki: **Szkoła analizy wagowej i miareczkowej.** Wyd. II, przerobione i uzupełnione. Nakładem wydawnictwa „Wiedza — Zawód — Kultura", Kraków 1947. Str. X+140.

Ukazała się w nowym wydaniu znana już sprzed wojny „Szkoła analizy wagowej i miareczkowej" prof. Miłobędzkiego. Książka ta niewielkich rozmiarów nie przedstawia całkowitego podręcznika analizy ilościowej. Jak to sam autor w przedmowie zaznacza, stawia ona sobie cel znacznie skromniejszy: zapoznać początkującego chemika z najważniejszymi metodami pracy analitycznej na nielicznych i prostych przykładach. Zgodnie z tak sformułowanym celem ma ona charakter wybitnie praktyczny: Zawiera więc dokładny opis używanych w pracy laboratoryjnej przyrządów, w pierwszym rzędzie wag analitycznych oraz naczyń miarowych. Następują dalej szczegółowe, niemal drobiazgowe, b. pożyteczne wskazówki, dotyczące poszczególnych czynności analitycznych, jak mycie, suszenie i kalibrowanie naczyń miarowych, sączenie, przemywanie i suszenie osadów, pipetowanie, miareczkowanie itp. Celowo natomiast ograniczył autor do minimum wywody teoretyczne.

Zawarte w książce przykłady oznaczeń analitycznych są nieliczne, zwłaszcza w dziale analizy wagowej, lecz b. trafnie dobrane. Na przykładach tych bowiem praktykant może poznać wszystkie ważniejsze czynności, stosowane w analizie wagowej i miareczkowej. Żałować wypada, że w czasach powojennych, gdy wszystkie niemal pracownie analityczno-dydaktyczne w Polsce walczą z niesłychanym brakiem wielu przyrządów laboratoryjnych, zwłaszcza kosztowniejszych (w pierwszym rzędzie naczyń platynowych), nie wszystkie te oznaczenia dadzą się w praktyce przeprowadzić. Jest to oczywiście winą nie książki, a niepomyślnych okoliczności.

W zestawieniu z przedwojennym obecne wydanie zostało nieznacznie tylko zmienione: usunięto rozdziały o oznaczaniu kwasu fosforowego oraz o analizie brązu i poczyniono szereg drobnych poprawek w innych miejscach tekstu.

Nieprzywykłego czytelnika razi nieco podawanie wszystkich przepisów w trybie rozkazującym („odważ, wlej, ogrzej" itd.), podyktowane względami na zwięzłość stylu; nie ujmuje to jednak nic z wartości książki.

„Szkołę analizy wagowej i miareczkowej" można śmiało polecić studentom szkół akademickich oraz uczniom szkół zawodowych do użytku podręcznego podczas odrabiania ćwiczeń podstawowych z analizy ilościowej. Niejedną pożyteczną wskazówkę praktyczną znajdą w niej również i bezpośredni kierownicy tych ćwiczeń.

E. J.

Dr Włodzimierz Hubicki i mgr Antoni Pasternak: **Tablice Analizy Jakościowej z zarysem teorii.** Przejrzał i słowem wstępnym opatrzył Prof. dr Tadeusz Estreicher. Kraków 1946. Wyd. Wiedza — Zawód — Kultura. Str. 100 + X tablic.

Książka pp. dra W. Hubickiego i mgra A. Pasternaka p. t. „Tablice analizy jakościowej" pomimo niewielkiej stosunkowo objętości zawiera wszystkie najważniejsze wiadomości, jakie wymagane są od studentów, odrabiających ćwiczenia z analizy jakościowej w laboratoriach szkół akademickich. Po dość obszernej części teoretycznej (str. 11—42), w której autorzy omawiają podstawy teorii elektrolitów, statyki chemicznej oraz reakcje utleniania i redukcji, następują wskazówki praktyczne, dotyczące ogólnych czynności analitycznych, badania ciał stałych na drodze suchej,

metod ich roztwarzania, wreszcie — w części III-ej — badania roztworów. W tej ostatniej wyodrębniają autorzy metody badania roztworów prostych, zawierających jeden tylko elektrolit. Systematyczny przebieg analizy roztworów złożonych zestawiony został w 10 tablicach, umieszczonych na luźnych arkuszach w postaci dodatku do książki.

W części teoretycznej autorzy stoją na gruncie chemii klasycznej, nie uwzględniając w wielu przypadkach wyników nowszych badań (stopień dysocjacji elektrolitów mocnych, sformułowanie wzorów niektórych związków i równań reakcji). Możnaby oczywiście mieć co do tego zastrzeżenia zasadnicze, sądzę jednak, że ze względu na przeznaczenie „Tablic" przede wszystkim dla słuchaczy pierwszych lat studiów jest to może i lepiej. Wprowadzenie pojęć nowszych, dość trudnych przeważnie do zrozumienia dla początkującego chemika, mogłoby wprowadzić niepotrzebny zamęt do ujmowania przez niego badanych zjawisk.

Pewną nowością w porównaniu z dawniejszymi podręcznikami chemii analitycznej jest odrębne omówienie metod badania roztworów prostych. Pomysł ten uważam za b. trafny. Początkujący chemik bowiem nie zawsze potrafi samodzielnie dojść do możliwych tu uproszczeń i stosuje do takich roztworów cały systematyczny bieg analizy, marnując niepotrzebnie czas i odczynniki.

Natomiast umieszczenie tablic na oddzielnych arkuszach nie wydaje mi się praktycznym ze względu na znacznie większą łatwość ich zniszczenia w pracy laboratoryjnej.

Drobne nieścisłości (twierdzenie o nierozpuszczalności CdS w stężonych kwasach, całkiem zbędne utlenianie Fe'' do Fe''' przed strącaniem gr. III siarczkiem amonowym i parę innych) nie umniejszają wartości książki jako podręcznika.

W konkluzji mogę stwierdzić, że „Tablice analizy jakościowej" wypełniają dotkliwą lukę w powojennej polskiej literaturze podręcznikowej z zakresu nauczania chemii na poziomie akademickim i mogę polecić je do użytku studentów.

E. J.

W. Świętosławski: **Microcalorimetry.** Nakładem Reinhold Publishing Corporation, New York, U. S. A. 1946 str. X + 199.

W literaturze fizyko-chemicznej pierwsza to monografia, ujmująca metodykę mikrokalorymetryczną w jej całokształcie. Napisana w czasie wojny i wydana w języku angielskim w Ameryce wykazuje jasno udział nauki polskiej w rozwoju tej gałęzi wiedzy. Twórcą mikrokalorymetrii w Polsce jest sam autor, co Mu daje pełne prawo do oceny prac cudzych i indywidualnego ujęcia całości zagadnienia. Prof. Świętosławski omawia kolejno: I. Mikroefekty cieplne długo- i krótko-trwałe, II. Płaszcze kalorymetryczne, termostaty i termometry, III. Metodykę pomiarów porównawczych, IV. Mikrokalorymetry bliźniacze używane w radiologii, V. Zastosowanie kalorymetru lodowego do pomiaru mikroefektów cieplnych, VI. Mikrokalorymetryczne badania Tiana, VII. Mikrotermiczne pomiary procesów krótkotrwałych, VIII. Mikrokalorymetr adiabatyczny, IX. Statyczną i kinetyczną metodę pomiaru mikroefektów cieplnych, X. Kalorymetr przepływowy i XI. Zagadnienie wyboru metody. Całość daje pełny obraz współczesnej techniki mikrokalorymetrycznej, jej osiągnięć, zamierzeń i możliwości. Z wąskiego napozór działu techniki pomiarowej autor stworzył naukę. Czytelnik poznaje zastosowania mikrokalorymetru do badań w dziedzinie promieniotwórczości, ciepła rozpuszczania i rozcieńczania elektrolitów, ciepła właściwego, ciepła adsorbcji, parowania, ciepła krzepnięcia cementów i in. Widzimy wre-

szcie, że metodyka mikrokalorymetryczna jest w stanie oddać duże usługi nie tylko fizyko-chemii, lecz także naukom biologicznym.

W dziedzinie nie zasadniczych, ale istotnych udogodnień w czytaniu książki spotykamy pewną nowość w używaniu odsyłaczy: spis autorów zawiera numer kolejny odsyłacza i paragrafy, w których omawiane są prace danego autora. Dodać należy, że i spis treści odsyła nie do stronic a do paragrafów, co zmniejsza pracę korektorską, a w przypadku podziału na krótkie paragrafy czytelnikowi nie sprawia trudności.

Książka poświęcona została: „Narodowi Polskiemu — krainie, która walczyła do końca, była torturowana i ukrzyżowana, a powstanie z martwych".

A. D.

W. Świętosławski: **Ebulliometric Measurements.** Nakładem Reinhold Publishing Corporation, New York, U. S. A. 1945 str. XI + 228.

Jest to trzecie angielskie wydanie Ebuliometrii. Pierwsze i jedyne wydanie polskie tej monografii ukazało się w r. 1936. Nieomal równocześnie z nim, nakładem Polskiej Akademii Umiejętności wyszło pierwsze wydanie angielskie (1936), a drugie (fotolitotypia poprzedniego z uzupełnieniami na końcu książki) ukazało się w r. 1937. Obecne wydanie angielskie zostało przez autora całkowicie przerobione i bardzo znacznie uzupełnione. Monografia jest opracowaniem książkowym badań prof. Świętosławskiego i jego najbliższych współpracowników, wykonanych w latach 1925—1947 i ogłaszanych w licznych czasopismach krajowych i zagranicznych. W wyniku tych badań powstała całkowicie nowa technika eksperymentalna, dzięki której pomiary ebuliometryczne znalazły zastosowanie w szeregu poważnych zagadnień fizyko-chemicznych. Opisowi techniki eksperymentalnej i szczegółowej analizie zagadnień metodycznych poświęca autor z natury rzeczy w swej książce wiele miejsca. Na pierwszy plan wysuwa się zasada pomiarów porównawczych. Zasada ta, wysuwana przez autora nie tylko w dziedzinie pomiarów ebuliometrycznych lecz i innych (np. w termochemii) znalazła oddźwięk na terenie międzynarodowym. Jeszcze bowiem w r. 1938 Chemiczna Unia Międzynarodowa na Konferencji w Rzymie uchwaliła polski wniosek o wprowadzeniu wody jako wzorca do badań porównawczych ebuliometrycznych i tonometrycznych. W ostatnim wydaniu Ebuliometrii zagadnienie pomiarów porównawczych zostało na nowo przedyskutowane w zastosowaniu do oznaczeń ciężaru cząsteczkowego substancyj stałych. Wydanie zostało ponadto wzbogacone wynikami najnowszych prac z dziedziny badań substancyj ciekłych o wysokiej czystości, wykonanych przez E. R. Smitha i współpracowników w National Bureau of Standarts w Waszyngtonie, przez J. Timmermansa w Bureau des Etalons Physico-chimiques w Brukseli oraz przez Zapałową-Michajłową w Instytucie Czystych Odczynników w Moskwie. Z ostatnich prac autora zwracają uwagę badania nad składem frakcji ksylenowej oraz badania czystości etylobenzenu jako surowca do otrzymywania styrenu, stosowanego do wyrobu mas plastycznych i syntetycznego kauczuku. Obie te prace zostały wykonane już w Instytucie Mellona w Pittsburgu. Jeden z końcowych rozdziałów książki poświęca autor omówieniu prac swoich z ostatnich lat okresu przedwojennego, dotyczących zjawisk przed- i po-krytycznych.

W zakończeniu podajemy spis rozdziałów, który lepiej niż jakiekolwiek omówienia pozwala zorientować się w treści książki: I. Pomiary ebuliometryczne, II. Klasyfikacja mieszanin ciekłych, III. Metoda pomiarów porównawczych, IV. Kalibrowanie termometrów i pomiary zmian ciśnienia, V. Oznaczanie stopnia czystości substancji ciekłych, VI. Zastosowanie ebuliometrów do badań nad azeotropią. VII. Oczyszczanie cieczy i mikroebuliometryczne oznaczanie zawartości zanieczyszczeń,

VIII. Mikroebuliometryczne oznaczanie wilgoci, IX. Mikroebuliometryczne oznaczanie zanieczyszczeń w substancjach stałych, X. Badanie ebuliometryczne trwałości substancji podczas ogrzewania, XI. Ebuliometryczne badanie adsorbcji, XII. Makroebuliometryczne oznaczanie wilgoci, XIII. Oznaczanie ciężaru cząsteczkowego substancyj stałych. XIV. Zjawiska wrzenia i kondensacji obserwowane pod wysokimi ciśnieniami, XV. Pomiary ebuliometryczne pod wysokimi ciśnieniami, XVI. Oznaczanie rozpuszczalności substancyj stałych, XVII. Metoda ebuliometryczna oznaczania stałej równowagi, XVIII. Badanie ebuliometryczne wzorców fizyko-chemicznych.

Książka została poświęcona „Pamięci Tych, którzy złożyli swe życie w ofierze Polsce i Warszawie".

M. Ł.

POLITECHNIKA ŚLĄSKA BIBLIOTEKA GŁÓWNA w Gliwicach

OD REDAKCJI.

NA MOCY UCHWAŁ ZARZĄDU GŁÓWNEGO POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO:

ROCZNIKI CHEMII ZAMIESZCZAJĄ: 1. Prace oryginalne zawierające opisy i wyniki badań nie ogłoszonych poprzednio drukiem, których Autorzy (jeden ze Współautorów) są członkami Polskiego Towarzystwa Chemicznego, jak również prace wyróżnione i nagrodzone przez Instytucje (Fundacje), będące członkami Towarzystwa. 2. Prace referatowe wygłoszone jako odczyty przez Prelegentów zaproszonych przez Zarząd Pol. Tow. Chem. Prace ogłoszone w językach obcych mogą być drukowane w Rocznikach Chemii w skróceniu (autoreferaty, referaty). Materiał jest drukowany w kolejności nadsyłania do Redakcji; w przypadkach wyjątkowych (komunikaty tymczasowe) — w bieżącym zeszycie Roczników Chemii.

Prace są ogłaszane bezpłatnie. Jeżeli jednak długość tekstu, bez streszczenia w języku obcym, przekroczy 8 stron druku, lub praca zawiera ponad 160 cm^2 klisz kreskowych (120 cm^2 klisz siatkowych), Autorowi przypada do opłacenia część kosztów jej ogłoszenia, w wysokości 60% należności za nadliczbowe strony druku i klisze. Za druk prac doktorskich (do24 stron druku) Autorzy będą proszeni o pokrycie kosztów druku stron nadliczbowych tekstu itp. w całości i o wpłacenie tej należności przed odbiorem odbitek autorskich.

Redakcja nie może ogłaszać prac dzielonych na części, które nie obejmują całokształtu opracowania opisywanego zagadnienia.

ODPOWIEDZIALNOŚĆ za treść prac ponoszą Autorzy. Za 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 sporządzania.

KOREKTĘ (drugą) prowadzą sami Autorzy, przy czym ponoszą oni koszta, spowodowane dokonywaniem większych zmian w pierwotnym tekście rękopisu. Korekty autorskie sankcjonują ostatecznie tekst i formę artykułu. Autorzy proszeni są o ich podpisywanie.

AUTORZY proszeni są o możliwie zwięzłe i treściwe pisanie PRAC, z pominięciem w pracach doktorskich szczegółowego omawiania historii i literatury przedmiotu. Do prac należy dołączyć streszczenie (może być szczegółowe) w języku obcym: angielskim, francuskim. W wybranym przez Autora języku winny być 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). Prace cytowane parokrotnie winny być podane w przypisach raz jeden, a wszystkie odnośniki do nich posiadać ten sam numer.

AUTORZY proszeni są o nadsyłanie prac 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 1 mm; najmniejsza dopuszczalna wielkość cyfr i liter napisów umieszczonych na rysunkach wynosi 6 mm.

ADRES REDAKCJI: Łódź, Politechnika, Plac Zwycięstwa 2.
Prof. A. Dorabialska.

ADRES ADMINISTRACJI: Warszawa, Politechnika, Lwowska 7 Polskie Towarzystwo Chemiczne.

ROCZNIKI CHEMII

(ANNALES SOCIETATIS CHIMICAE POLONORUM)

Vol. 21 1947
N 1—3

Tome 21 1947
N 1—3

CONTENTS : SOMMAIRE :

BIOGRAPHICAL NOTES : ARTICLES BIOGRAPHIQUES :

Pg.

1. *J. Moszew :* Charles Dziewoński (1876—1943) 1

PAPERS : MÉMOIRES :

1. *W. Trzebiatowski, H. Płoszek* and *J. Łobzowski :* X—Rays Examination of the System Cr—Mo and Cr—W 21
2. *A. Basiński :* Studies on the Stability of Colloidal Silver Halogens. Pure Silver Bromide Sol. 28
3. *J. Moszew :* Une nouvelle méthode de synthése des composés du type quinoléino-quinoléine. I. Sur l'action des composés du type triarylguanidine sur les cétones méthyl-aryliques 45
4. *E. Płażek* et *J. Richter :* Les dérivés benzsulfamidés de la pyridine . . 54

NOTES OF A LABORATORY : NOTICES :

1. *I. Urbanowicz :* Determination of organic matter in water 58
2. *J. Kamecki :* Determination of fatty acids in milk preparations . . . 63

BOOK REVIEW LIVRES NOUVEAUX 67

Nr. 133 — Drukarnia Uniwersytetu i Polltechniki, Wrocław ul. Gen. K. Świerczewskiego 19 — F. 17265