P.162/47
210

T. **21** (1947) Zeszyt **4 — 6**

POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ
Roczn. Chemii T. :

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 1947
NAKŁADEM POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO
Z zasiłku Ministerstwa Oświaty i Centralnego Zarządu Przemysłu Chemicznego

TREŚĆ:

WSPOMNIENIA POŚMIERTNE:

Str.

2. *E. Płażek:* O działalności naukowej ś. p. Prof. Dr. Edwarda Suchardy . 73
3. *E. Trepka:* Ś. p. inż. Wiktor Sommer 92

PRACE:

5. *W. Świętosławski:* O kriometrze pojedyńczym i różnicowym i ich zastosowaniu I 94
6. *W. Tomassi:* Wpływ ciśnienia na stężenie azeotropowe mieszanin benzen-alkohol etylowy i dwusiarczek węgla-aceton 108
7. *T. Urbański:* O wpływie promieni pozafioletowych na substancje wybuchowe II 120
8. *J. Kamecki:* Analiza konduktometryczna związków talawych za pomocą roztworu chlorku potasowego 124
9. *J. Kamecki:* Analiza i lepkość roztworów częściowo odbudowanej skrobi ziemniaczanej (preparatów maltozo-dekstrynowych) 131
10. *J. Moszew, W. Odzińska* i *B. Skowrońska:* Nowa metoda syntezy połączeń o układzie chinolino-chinoliny II 140
11. *J. Moszew, J. Gołąb* i *W. Wahn:* Studia nad przemianami połączeń grupy chinolino-chinoliny I 144
12. *E. Płażek* i *J. Richter:* 4—(4—Amino benzosulfamido)—etoksybenzen . 148
13. *E. Płażek* i *Z. Rodewald:* Jodowanie α—pikoliny (2-metylo-pirydyny) . 150

BIBLIOTEKA POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

EDWARD SUCHARDA (1891—1947)

EDWIN PŁAŻEK

O DZIAŁALNOŚCI NAUKOWEJ Ś. P. PROF. DR EDWARDA SUCHARDY

Sur l'activité scientifique du prof. E. Sucharda

Prof. Sucharda urodził się w r. 1891 w Brzeżanach. W r. 1908 po ukończeniu szkoły realnej zapisał się na wydział Chemii Technicznej ówczesnej Szkoły Politechnicznej we Lwowie. Stopień inżyniera uzyskał w r. 1912, a w r. 1914 — stopień doktora nauk technicznych. W r. 1919 habilitował się na Politechnice Lwowskiej z zakresu chemii organicznej.

Pracę naukową rozpoczął jeszcze przed pierwszą wojną światową jako asystent profesora St. Niementowskiego w katedrze chemii ogólnej i analitycznej Wydziału Chemii Technicznej Szkoły Politechnicznej we Lwowie. Po wojnie i odzyskaniu niepodległości objął katedrę chemii ogólnej na Wydziale Rolniczo-lasowym Politechniki Lwowskiej.

W r. 1921 został mianowany profesorem nadzwyczajnym, w r. 1923 profesorem zwyczajnym. Po śmierci prof. St. Niementowskiego w r. 1925 objął katedrę chemii organicznej na Wydziale Chemicznym Politechniki Lwowskiej. Na stanowisku tym pozostał aż do drugiej wojny światowej.

Po wojnie objął katedrę chemii organicznej na Uniwersytecie i Politechnice we Wrocławiu, zajmując równocześnie stanowisko prorektora-organizatora nowopowstałej Politechniki.

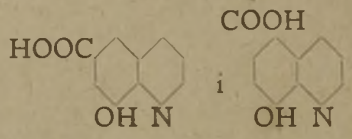
W czasie swojej działalności na Politechnice Lwowskiej był kilkakrotnie dziekanem wydziału Rolniczo-Lasowego i Chemicznego, w latach 1935—37 prorektorem a 1938/39 rektorem Politechniki Lwowskiej.

W r. 1925 prof. Sucharda został wybrany w uznaniu swoich zasług naukowych członkiem Polskiego Towarzystwa Naukowego we Lwowie, w r. 1932 członkiem-korespondentem Akademii Nauk Technicznych w Warszawie, w r. 1934 członkiem-korespondentem Akademii Umiejętności w Krakowie, wreszcie w r. 1945 członkiem Towarzystwa Naukowego we Wrocławiu

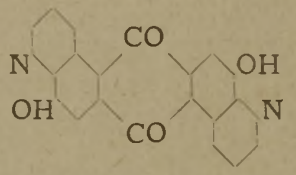
Działalność naukową rozpoczął prof. Sucharda jako współpracownik prof. St. Niementowskiego, zajmując się badaniami prowadzącymi do syntez wielordzeniowych związków heterocyklowych, głównie z grupy tzw. reakcyj orto-kondensacyjnych.

Ten kierunek prac reprezentowany jest naprzód w publikacjach wspólnych z St. Niementowskim. W pracy ogłoszonej w r. 1915 zastosowana jest reakcja Skraupa na preparatach „optoform“ i „optoform neu“.

Jako produkty reakcyj powstają przy tym kwasy karbonowe oksychinoliny o budowie:



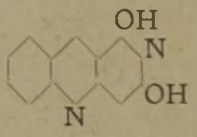
Drugi z tych kwasów ogrzany ze stęż. kwasem siarkowym i gliceryną daje pochodną antrachinonu o prawdopodobnej budowie:



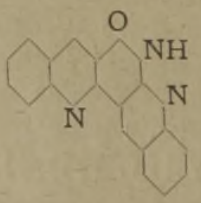
W dalszej pracy (1916) Sucharda z Niementowskim otrzymują przez ogrzewanie glutazyny z kwasem antranilowym trójoksybenzonaftyrydynę: przedstawiciela nowej grupy związków heterocyklowych o dwu skondensowanych pierścieniach pirydynowych. Przez reakcję odbudowy otrzymanego połączenia budowa jego została udowodniona.

Bardzo podobnym tematem jak poprzednia zajmuje się dalsza praca (również wspólna z St. Niementowskim 1918). Chodzi tu o kondensację glutazyny (względnie 2, 4, 6-trójoksypirydyny) z o-aminobenzaldehydem.

Powstają przy tym dwie substancje: 1, 3-dwuoksybenzo-2, 5 naftyrydyna:



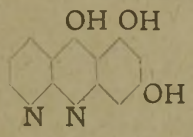
ciało zabarwione czerwono, oraz dwuchinopirydon o budowie:



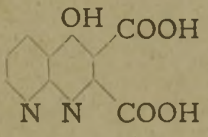
który tworzy się przy udziale dwu cząsteczek aldehydu i jednej cząsteczki glutazyny.

W pracy następnej (opublikowanej w r. 1920) wykonanej już samodzielnie jest przeprowadzona kondensacja floroglucyny i kwasu 2-aminonikotynowego; jest to zatem odmienne podejście do tematu syntezy układu naftyrydynowego z tym, że reszta pirydynowa znajduje się tu w cząsteczce zawierającej również grupę aminową.

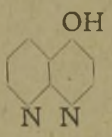
Rezultatem jest otrzymanie 5, 6, 8-trójoksybenzo-1, 10 naftyrydyny:



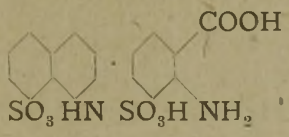
Przez utlenienie tego połączenia otrzymany został następnie kwas:



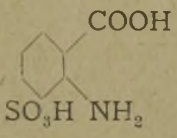
a przez jego dekarboksylację pierwsza prosta pochodna naftyrydynowa 5-oksy-1, 8-naftyrydyna:



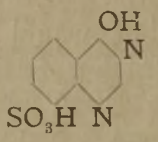
W następnej pracy (1921) Sucharda bada przebieg utlenienia, 8-sulfochinoliny za pomocą $KMnO_4$. Powstaje wówczas po pierwsze produkt addycyjny o budowie:



ciało żółte; w reakcji z kwasem solnym powstaje z niego dalej kwas:



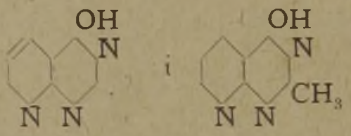
który kondensowany z formamidem daje 4-oksy-8-sulfo-chinazolinę:



po drugie tworzy się 7-sulfoizatyna drogą utlenienia obok równoczesnego zwężenia pierścienia.

Do tej samej kategorii należy praca ogłoszona wspólnie z L. Klisieckim w r. 1923.

Przeprowadzone zostały tam badania nad kondensacją kwasu antranilowego z formamidem i acetamidem. Jako produkty reakcji tworzą się pochodne skondensowanego układu pirymidyno-pirydyny.

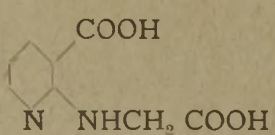


Próba otrzymania nowych układów heterocyklowych przez reakcję estru kwasu 2-amino-3-karboksy-pirydynowego z sodem i estrem etylowym nie dała oczekiwanych rezultatów i otrzymany został jedynie bezwodnik powyższego kw. pirydynowego.

Chronologicznie w dalszym ciągu następuje kilka prac, które zawierają najciekawsze osiągnięcia prof. Suchardy w dziedzinie syntez ortokondensacyjnych, mianowicie prace nad syntezą indygoidów zawierających pierścień pirydynowy zamiast benzenowego.

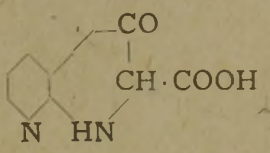
Był to temat szczególnie ciekawy ze względu na badania analogii między układem pirydynowym a benzenowym i zainteresował już poprzednio kilku badaczy, którzy jednak zagadnienia syntezy barwników indygowych z pierścieniem pirydynowym w cząsteczce nie rozwiązali.

Pierwsza praca w tym kierunku zajmowała się próbą otrzymania analogu błękitu indygowego z kwasu 2-amino-3-karboksy-pirydynowego jako produktu wyjściowego. Kwas ten skondensowany z kwasem chlorooctowym dawał połączenie o budowie:



Związek ten bardzo łatwo, już przy ogrzaniu w roztworze kwaśnym przechodził w połączenie, któremu prof. Sucharda, nie zna-

jąc jeszcze wtedy bardzo ważnych dla rozstrzygnięcia budowy prac Cziczibabina nad tautomerią 2-aminopirydyny, przypisywał wzór:

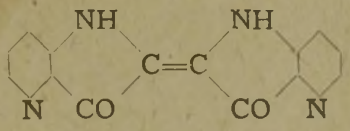


Byłby to zatem analog kwasu indoksylowego.

Próby dekarboksylacji i utlenienia dawały ciało o barwie zielonej, które jednak nie odpowiadało składem oczekiwanemu analogowi indyga.

Później wyjaśniło się, że domniemany analog kwasu indoksylowego posiada budowę odmienną i zamknięcie pierścienia dokonało się pomiędzy glicynową grupą —COOH a przesuniętym tautomerycznie do azotu rdzeniowego atomem wodoru. Pierwsza zatem próba dała wynik ujemny.

Niezrażony niepowodzeniem prof. Sucharda rozpoczął nowe badania, używając teraz jako produktu wyjściowego kwasu 3-amino-2-karboksy-pirydynowego, u którego zjawisko tautomerii było z góry wykluczone; otrzymał odpowiedni kondensat z kwasem chlorooctowym; następnie stopił go z NaOH. Rozpuszczony w wodzie stop utleniony powietrzem albo słabymi środkami utleniającymi utworzył ciemnoniebieską kłaczkowatą substancję, która jak się okazało była rzeczywiście oczekiwanym pirydynowym analogiem błękitu indygowego:

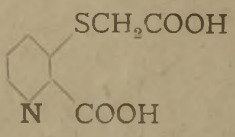


Praca obejmuje następnie bliższe badanie własności barwnika i porównanie go z błękitem indygowym. Ze względu na wzajemne położenie azotu nazwał prof. Sucharda nowy związek d-pyrindygiem. Barwnik okazał się b. podobny do analogu benzenowego tylko nieco mniej trwały.

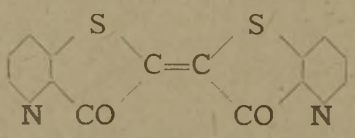
W trzeciej wreszcie pracy wykonanej z E. Płażkiem (1926) prof. Sucharda otrzymał analog pirydynowy czerwieni indygowej.

Produkt dwuazowania kwasu 2-karboksy-3-amino-pirydynowego

został sprzężony z kw. tioglikolowym i w ten sposób powstał kwas 2-karboksy-3-tioglicyno-pirydynowy:

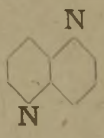


Stapianie tego związku z KOH i $NaNO_2$ nie prowadziło do połączeń o pożądanym składzie. Natomiast przez ogrzanie ze stęż. kwasem siarkowym osiąga się równocześnie zamknięcie pierścienia, dekarboksylację i utlenienie; po wlaniu do wody wydziela się w ciemnoczerwonych kłaczkach związek, którego bliższe zbadanie wykazało, że jest to pirydynowy analog tioindyga:



Związek otrzymał nazwę d-tiopyrindyga. Jest on b. podobny do zwykłego tioindyga.

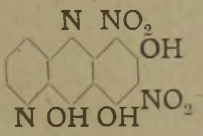
Następnie wykonane prace nawiązują częściowo do syntez przeprowadzonych w latach wcześniejszych w dziedzinie związków naftyrydynowych. Należy tu b. ważna praca wykonana wspólnie z B. Bobrańskim; synteza niepodstawionej naftyrydyny (1927). Drogą zastosowania reakcji Skraupa na 3-amino-pirydynie otrzymana została 1, 5-naftyrydyna:



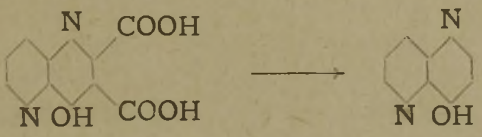
i własności tego połączenia bliżej zbadane.

Dalej następuje praca ogłoszona wspólnie z L. Klisieckim o otrzymywaniu pewnych pochodnych 1, 5-naftyrydyny. Jest to praca b. podobna do poprzednio wykonanej z kwasem aminonikotynowym i floroglucyną. Przez kondensację kwasu 3-amino-2-karboksy-pirydynowego z floroglucyną powstaje 7, 9, 10-trójoksy-benzo-1, 5-naftyrydyna. Produkt ten utleniony daje 6, 7-dwukwas-8-oksy-1, 5-na-

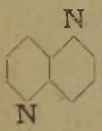
ftyrydyny; rownocześnie powstaje monokwas o nieustalonej budowie. Kwas azotowy rozcieńczony działa nitrująco; tworzy połączenie:



Dekarboksylacja 6. 7-dwukwasu-8-oksy-1, 5-naftyrydyny prowadzi do powstania 8-oksy-1, 5-naftyrydyny:

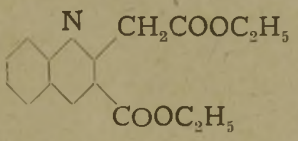


Ostatni związek poddany destylacji z pyłem cynkowym daje 1, 5-naftyrydynę.

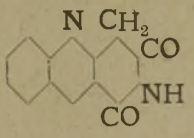


Związek tak otrzymany jest identyczny z połączeniem powstającym w reakcji Skraupa 2, 3-amino-pirydyny i dowodzi jednoznacznie jego budowy.

Inna praca wykonana z B. Bobrańskim (1927) zajmuje się kondensacją o-amino-benzaldehydu z estrem kwasu acetonodwukarbonowego; powstaje ester kwasu (karboksy-metyleno) 2-chinolinokarbonowego-3:



Sam kwas jest mało trwały. Ester ogrzewany z amoniakiem daje imid



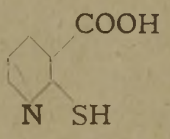
identyczny z 1, 3-dwuoksy-benzeno-2, 5-naftyrydyną.

Praca wykonana z A. Konopnickim prowadzi do opracowania stosunkowo łatwo wykonalnej metody otrzymywania kwasu akrydynowego. Kwas ten powstaje mianowicie w 70% wydajności przez utlenienie produktu kondensacji o-amino-benzaldehydu z floroglucyną. Przy tym został także opracowany sposób otrzymywania bezwodnika imidu tego kwasu.

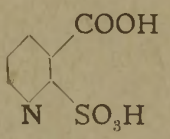
Studia nad reakcjami ortokondensacyjnymi skłoniły prof. Suchardę do zajęcia się bliżej niektórymi prostymi pochodnymi pirydyny. Najważniejszym osiągnięciem w tym zakresie jest praca ogłoszona w r. 1925, która zajmuje się ulepszeniem metody otrzymywania kwasu chinolinowego. Zostaje tam przeprowadzone utlenienie 8-oksychinoliny na kwas chinolinowy przy użyciu dotąd niestosowanego środka utleniającego, kwasu azotowego, przy czym udało się uzyskać 90% wydajności teoretycznej. W pracy tej podane są dalej nowe preparatywnie korzystne metody otrzymywania imidu kwasu chinolinowego i kwasu 3-amino-2-karboksy-pirydynowego. Praca miała na celu wykrycie nowych metod otrzymania substancji wyjściowych do syntezy pyr-indyga i tio-pyr-indyga.

Do tej dziedziny prac należą także dwie publikacje ogłoszone w r. 1928 wspólnie z E. Płażkiem. Jedna z nich obejmuje badania nad bromowaniem 2-acetyl-amino-pirydyny i zachowaniem się tej substancji w obecności stężonego kwasu azotowego, druga, syntezę barwnika, zbudowanego analogicznie jak barwniki trójfenylometanowe przez kondensację 2-amino-pirydyny z ketonem Michlera.

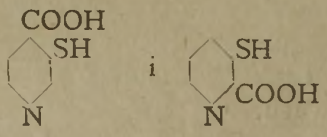
Do tej grupy prac można zaliczyć wykonaną z C. Troszkiewiczówną w 1932 r. „O syntezie siarkowych pochodnych kwasów karbonowych pirydyny". Z kwasem 2-chloro-3-karboksy-pirydynowym drogą reakcji z KHS otrzymany został kwas o budowie:



Przez jego utlenienie następnie kwas:



Zaś z kwasu 3-amino-2-karboksy-pirydynowego i 3-amino-4 karboksy- pirydynowego drogą dwuazowania i redukcji z KHS otrzymano odpowiednie tio-karboksy-kwasy:



następnie przez ich utlenienie analogiczne sulfo-karboksy-kwasy. Praca ta miała dostarczyć materiałów wyjściowych dla — niepodjętych później — syntez ortokondensacyjnych.

Zupełnie odmienną dziedzinę pracy stanowią badania wykonane przez prof. Suchardę wspólnie z B. Bobrańskim nad metodą centigramową oznaczania ciężaru cząsteczkowego i oznaczeniem centigramowym azotu, węgla i wodoru.

Impulsem do tych prac była konieczność wykonania oznaczeń na dostępnych tylko w bardzo niewielkich ilościach pewnych związkach naftyrydynowych. W pierwszej pracy (1927) wspólnej z B. Bobrańskim przeprowadzona została modyfikacja i dostosowanie aparatu Świętosławskiego do oznaczeń ebulioskopowych dla centygramowych ilości substancji. Aparat wówczas skonstruowany okazał się następnie w długoletnim użyciu niezawodny.

W następnej najważniejszej (1928) pracy również wspólnej z B. Bobrańskim opracowana została kompletna metoda oznaczania węgla i wodoru w substancjach organicznych na zupełnie oryginalnych podstawach z uwzględnieniem postulatu, że do dyspozycji stoi jedynie 0,02—0,03 g substancji. Spalenie prowadzone jest zasadniczo w tlenie przy użyciu tlenku miedzi i pewnych substancji pomocniczych; absorbcja odbywa się na chlorku wapnia i wapnie sodowanym. Szybkość spalania regulowana jest automatycznie; wzrost ciśnienia w rurze powoduje zmniejszenie dopływu gazu do palnika pod substancją, za pomocą regulatora z zamknięciem rtęciowym. Równocześnie opracowana została metoda oznaczania azotu również dla centygramowych ilości substancji w oparciu o metodę Pregla, przy zastosowaniu pewnych uproszczeń i ulepszeń.

Obie metody wzbudziły bardzo żywe zainteresowanie wśród chemików całego świata. Ukazały się monografie o metodzie centygramowej Suchardy i Bobrańskiego w języku niemieckim i angielskim, a H. Mayer w swoim podstawowym dziele o metodach pracy w chemii organicznej omawia tę metodę bardzo szczegółowo.

Szereg lat później zainteresowały prof. Suchardę znowu zagadnienia analizy centigramowej elementarnej. W roku 1938 ogłoszona została praca wspólna z Cz. Troszkiewiczówną, zawierającą nową, zupełnie oryginalną metodę oznaczania węgla w związkach organicznych. Związek organiczny poddany jest utlenieniu na mokro kwasem siarkowym i dwutlenkiem manganu, przy równoczesnym przechodzeniu przez naczynie reakcyjne czystego tlenu. Powstający dwutlenek węgla jest absorbowany i ważony. Dla b. wielu substancji metoda ta pozwala na równoczesne oznaczenie

azotu, ponieważ azot zawarty w związku organicznym zamienia się na połączenie amonowe, podobnie jak w metodzie Kjeldahla.

W ostatnim wreszcie roku bezpośrednio przed śmiercią opracował prof. Sucharda modyfikację metody Liebiga, pozwalającą na bardzo znaczne skrócenie pieca i użycie kilku zaledwie palników. Używa przy tym tlenku miedzi osadzonego na pumeksie i stosuje szerszy przekrój rury. Metoda powstała jako konieczność powojenna, aby oszczędzać możliwie najbardziej trudno dostępny materiał rur do spalań.

Prócz opisanych poprzednio syntez ortokondensacyjnych zajmował się prof. Sucharda jeszcze badaniami syntetycznymi z różnych dziedzin chemii organicznej, przeważnie związków heterocyklowych. Do badań tych należy nowe opracowanie syntezy mezytylenu wykonane wspólnie z H. Kuczyńskim (1935). Okazało się, że można z dobrą (47%) wydajnością otrzymać mezytylen przez ogrzewanie acetonu z kwasem solnym w rurach pod stosunkowo niskim ciśnieniem; jeszcze lepsze wyniki daje stosowanie wodnego HBr; natomiast jodowodór powoduje daleko idącą polimeryzację. Badania te stanowią korektę i uzupełnienie badań Ipatiewa opublikowanych kilka lat wcześniej.

W drugiej pracy tego cyklu, ogłoszonej z W. Jaroszewiczem (1935) podana jest przeprowadzona w analogicznych warunkach synteza s-trój-5-pirydylobenzenu, który powstaje przez ogrzewanie metylo-3-pirydyloketonu z kwasem solnym w rurze zatopionej. Otrzymany produkt silnie zasadowy, nie daje się nitrować ani sulfonować

W trzeciej wreszcie pracy z Z. Skrowaczewską (1936) przeprowadzone zostały analogiczne badania nad 4-acetylo-dwufenylem i 4-acetylo-dwufenylometanem. Istotnie, zgodnie z oczekiwaniem, powstały s-trój-dwufenylo-benzen i s-trój-dwufenylometanobenzen, już bardzo wysokocząsteczkowe, bezbarwne substancje, zresztą jeszcze dobrze krystalizujące.

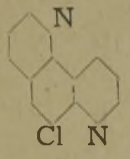
Drogą utlenienia została ustalona ich budowa. Zamiast HCl można stosować HBr a także $C_6H_5SO_3H$.

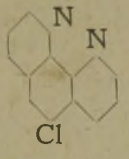
Z pracami nad kondensacją ketonów działaniem HCl stoją w bezpośredniej łączności prace dotyczące studiów nad mechanizmem reakcji Skraupa. Zachęcony dodatnim efektem przy zastosowaniu kwasu solnego przy kondensacji ketonów, prof. Sucharda podjął mianowicie próbę zastąpienia kwasu siarkowego w reakcji Skraupa przez kwas solny. Zrobione przytem obserwacje, ogłoszone wspólnie z T. Mazońskim (1936) stały się przyczyną dłuższych badań, których rezultaty zostały zawarte w kilku dalszych publikacjach. W wy-

mienionej pracy została wykonana reakcja pomiędzy nitrobenzenem, aniliną, gliceryną, i kwasem solnym przez ogrzewanie w rurze zatopionej do 170° C. Utworzyła się przytem chinolina, ale prócz tego także 8-chloro-chinolina, 6-chloro-chinolina a także drobne ilości 8-oksy-chinoliny. Wydajność produktów reakcji była przytem wyraźnie zależna od ilości użytego nitrobenzenu. Wobec tego przeprowadzono próbę wykonania reakcji bez aniliny, tylko z nitrobenzenem, gliceryną i kwasem solnym. Nie tworzy się przy tym zupełnie niepodstawiona chinolina, natomiast wspomniane powyżej chlorochinoliny, 8-oksy-chinolina i 6, 8-dwuchloro-chinolina. Taki przebieg reakcji tłumaczy się początkową redukcją nitrobenzenu działaniem gliceryny do nitrozobenzenu względnie fenylohydroksylaminy. Z nitrozobenzenu drogą addycji chlorowodoru i następnego przegrupowania tworzą się chlorochinoliny, z fenylohydroksylaminy orto-i paraaminofenol. Produkty te w ciągu odbywającej się następnie kondensacji z akroleiną dają chloro i oksy-chinolinę.

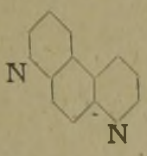
W dalszym ciągu pracy z T. Mazońskim zbadane zostało czy przy normalnej reakcji Skraupa z kwasem siarkowym nie powstają również ubocznie substancje, wywodzące się ze zredukowanego do fenylohydroksylaminy nitrobenzenu. Przypuszczenie to zostało potwierdzone. Przy dokładniejszym zbadaniu cieczy poreakcyjnej została stwierdzona obecność wcale znacznych ilości p-aminofenolu, 6-oksy-chinoliny i 8-oksy-chinoliny.

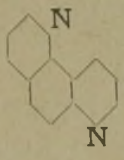
Analogiczne reakcje nitrozwiązków z kwasem solnym i gliceryną w rurach zatopionych zostały następnie przestudiowane w kilku pracach ogłoszonych wspólnie z H. Kuczyńskim, A. Surmińskim, T. Mazońskim i T. Mieleckim. Z 5- i 8-nitro-chinolin powstają odpowiednie chloro-fenantroliny:





natomiast z 6- i 7-nitrochinolin otrzymuje się fenantroliny niepodstawione:





z powodu braku możliwości przegrupowania się produktu pośredniego (zajęte położenie para).

Zupełnie podobnie otrzymuje się z α-nitronaftalenu chloronafto-chinolinę. Z β-nitronaftalenu wolną od chloru naftochinolinę. Z paranitrotoluenu powstaje wolna od chloru metylo-chinolina z o-nitrotoluenu chloro-metylo-chinolina.

W pracy wykonanej wraz z K. Cybulskim, Cz. Troszkiewiczówną i W. Turską (1934) zajmuje się prof. Suchardа sprawą sulfonowania amino-chinolin (5-, 6-, 7-, 8-). Reakcje prowadzone dymiącym kwasem siarkowym prowadzą do powstawania mono- i dwu-sulfokwasów. Są to ciała barwne żółte lub pomarańczoweo słabo kwasowych własnościach, dające się łatwo dwuazować.

W pracy z T. Mazońskim (1934) została stwierdzona możliwość preparatywnego otrzymywania kwasu benzolo-sulfonowego przez sulfowanie benzenu zwyczajnym stężonym kwasem siarkowym w temp. pokojowej.

Reakcja ta jest możliwa przez kołową ekstrakcję kwasu siarkowego przez nadmiar benzenu w skonstruowanym do tego celu przyrządzie do kołowej ekstrakcji cieczy cięższej przez niemieszającą się z nią ciecz lżejszą. Wydajność procesu jest b. dobra. Zużyty kwas siarkowy uzupełnia się przez dodatek odpowiednich ilości oleum. Zupełnie podobnie zachowuje się toluen.

Już po wojnie ukazały się dwie prace. Pierwsza, wspólna z H. Kuczyńskim i Cz. Troszkiewiczówną: o bezpośrednim otrzymywaniu p-amino-fenoli z nitrozwiązków aromatycznych. Wbrew dotychczasowym doświadczeniom okazało się, że siarkowodór także w kwaśnym ośrodku działa redukcyjnie na nitrozwiązki, wprawdzie dopiero w temperaturach wyższych niż 100° a więc pod ciśnieniem w naczyniach zamkniętych. Jeżeli redukcję prowadzić w roztworach silnie kwaśnych, wtedy otrzymuje się p-amino-fenole jako produkty przegrupowania tworzących się w stadium pośrednim reakcji związków hydroksylaminowych. Metoda daje zupełnie zadawalniające wydajności i mogłaby znaleźć nawet zastosowanie techniczne.

W drugiej pracy wspólnej z Z. Skrowaczewską zostały przeprowadzone badania nad stosowaniem dwufenylo-sulfonu jako rozpuszczalnika w reakcji sulfonowania amin aromatycznych. Otrzymane tą drogą w bardzo dobrej wydajności sulfokwasy oznaczają się szczególną czystością.

Przejście do następnej dziedziny prac prof. Suchardy, mianowicie prac podejmowanych przede wszystkim ze względu na zainteresowania techniczne stanowią dwie prace nad aromatycznymi sulfonami.

W pracy wykonanej z W. Jaroszewiczem w 1934 r. bada prof. Sucharda produkty powstałe przez ogrzewanie bezwodnego kwasu dwuazo-sulfo-mezytylenowego z gliceryną; powstają przytem substancje b. silnie pieniące. Udało się wyodrębnić i zidentyfikować dwa związki; mezytylo-sulfonian-eteru gliceryno-sulfo-mezytylenowego i bezw. mezytylosulfonianu dwueteru gliceryno-sulfo-mezytylenowego.

Druga praca b. gruntowna i szczegółowa ogłoszona z H. Kuczyńskim i L. Kuczyńskim w r. 1938 zajmuje się badaniem zależności między budową a własnościami sulfokwasów aromatycznych sulfonów. Chodziło przede wszystkim o stwierdzenie związku pomiędzy budową połączenia a zdolnością obniżania napięcia powierzchniowego u roztworów soli sodowych tych połączeń. Naprzód otrzymany został szereg różniących się w sposób typowy budową sulfokwasów aromatycznych sulfonów; przytem metody otrzymywania zostały częściowo zmodyfikowane i ulepszone. Następnie na otrzymanych związkach wykonane zostały pomiary zdolności obniżania napięcia powierzchniowego za pomocą stalagmometru Traubego w warunkach porównywalnych. Okazało się, że lepsze własności mają sulfokwasy sulfonów o skondensowanych pierścieniach niż pochodne wielordzeniowe, takich układów niezawierające, np. pochodne dwufenylu.

Do prac podjętych z powodu zainteresowań czysto technicznych należą przede wszystkim badania nad chlorowaniem gazu ziemnego. Prof. Sucharda stwierdził możliwość przeprowadzenia metanu na czterochlorek węgla przez chlorowanie chlorem „in statu nascendi"; powstałym przez reakcję między gazowym HCl a tlenem powietrza w obecności $CuCl_2$ jako katalizatora w temp. ok. 440° C. Kilka patentów udzielonych prof. Suchardzie i Państwowej Fabryce Olejów Mineralnych „Polmin" zajmuje się szczegółowo warunkami przeprowadzenia tej reakcji.

Drugą pracą ściśle techniczną było zbadanie możliwości rafinowania olejów mineralnych, wosków i tłuszczów za pomocą $FeSO_4$, ewentualnie przez kolejne działanie H_2SO_4 i Fe_2O_3. Także i rezultaty tych badań zawarte są w opisie patentowym.

Inna praca zajmuje się reakcją pomiędzy olefinami zawartymi w lekkich frakcjach benzyny krakowej a kwasem mrówkowym. Okazało się, że można tą drogą otrzymać w dobrej wydajności mrówczany alkilowe, o ile przepuści się benzynę w obiegu kołowym przez kwas mrówkowy bezwodny, z dodatkiem kwasu siarkowego. Proces ten na skalę laboratoryjną został przeprowadzony w skonstruowanym specjalnie w tym celu przyrządzie pozwalającym na ciągłą

ekstrakcję cieczy cięższej przez niemieszającą się z nią ciecz lżejszą. Przyrząd ten znalazł, jak już podano wyżej, zastosowanie do sulfonowania benzenu i toluenu w temp. pokojowej.

Częściowo wśród prac innych, częściowo jako publikacje oddzielne zostały ogłoszone pewne dokonane przez prof. Suchardę ulepszenia aparaturowe. Należą tutaj: wymieniony poprzednio przyrząd do ekstrakcji cieczy przez ciecze, termostatowy piec do ogrzewania rur zatopionych z automatyczną regulacją temperatury w granicach 3°, pewne ulepszenia w dziedzinie analizy elementarnej i inne drobne szczegóły dotyczące techniki laboratoryjnej. Ostatnim działem pracy, którym zajmował się prof. Sucharda przed wojną i którego opracowanie kontynuował bezpośrednio przed śmiercią były badania nad opracowaniem metod otrzymywania kamfory z surowców polskich. Badania te były podjęte w kontakcie i na życzenie kół przemysłowych. Z dziedziny tej nie ma ogłoszonych dotąd publikacji. Mogę tylko podać krótkie informacje o przeprowadzonych badaniach, kierując się wskazówkami ustnymi otrzymanymi od bezpośrednich współpracowników prof. Suchardy z lat ostatnich.

Naprzód przeprowadzone zostały badania nad zagadnieniem, które z polskich terpentyn nadają się jako materiał surowy do t. zw. syntezy chlorowodorowej, dawniej już opracowanej. Ta część zagadnienia została ukończona i oddana do użytku przemysłowi. Następnie zostały podjęte badania nad możliwością izomeryzacji pinenu na kamfen przy pomocy katalizatorów (glinka uaktywniona).

Także i to zagadnienie zostało rozwiązane w skali laboratoryjnej i przechodziło przez badania półtechniczne w chwili, gdy wybuchła wojna. Wreszcie podjął prof. Sucharda próbę przyłączenia do pinenu innych kwasów poza HCl. Udało się otrzymać produkty addycji z H_2SO_4, kw. β — naftalenosulfonowym, i *p*-dwufenylosulfonowym. Wyniki te były interesujące, jednak technicznie bez znaczenia, ponieważ zmydlenie okazało się niemożliwe. Znaczenia technicznego badania te nabrały dopiero, gdy udało się otrzymać przez przyłączenie HNO_3 do pinenu mieszaninę azotanów terpineolu, borneolu i fencholu. Przy redukcji pyłem cynkowym i amoniakiem powstają z tych estrów w dobrej wydajności wolne alkohole.

Zupełnie analogiczne reakcje zostały następnie przestudiowane na tle kamfenu. Wreszcie, przez zastosowanie wspomnianej reakcji na dwupentenie, istnieje możliwość otrzymania z mało cennych frakcji terpentyny cennego terpineolu.

Tak przedstawia się dorobek działalności naukowej prof. Edwarda Suchardy, działalności przerwanej prawdziwie przed-

wcześnie śmiercią człowieka pięćdziesięciokilku letniego, pełnego życia, zdolności do pracy, u szczytu sił intelektualnych. Nie objęte jest powyższym omówieniem kilka prac drobniejszych, dalej szereg prac dyplomowych, nie ogłoszonych, inicjowanych i kierowanych przez prof. Suchardę, które stanowiły czasem wstęp, a czasem wykończenie publikowanych tematów; nie obejmuje ono wreszcie udziału prof. Suchardy w wielu badaniach jego współpracowników, ogłoszonych pod ich wyłącznie nazwiskami, wykonanych pod wyraźnym wpływem indywidualności naukowej profesora. Dziedziny działalności naukowej prof. Suchardy były jak widzimy bardzo różnorodne, skala jego zainteresowań bardzo szeroka.

Żywy bardzo umysł szukający wciąż kontaktu z rzeczywistością i aktualnymi zagadnieniami życia powodował, że w miarę postępu lat zainteresowania jego, pozostając w zakresie chemii organicznej, przeniosły się coraz bardziej do zagadnień o znaczeniu technicznym.

Największą zaletą metody pracy prof. Suchardy była łatwość i oryginalność koncepcji rozwiązywania opracowywanego zagadnienia obok bardzo wybitnego talentu eksperymentatorskiego.

Dorobek naukowy prof. Suchardy byłby niewątpliwie jeszcze znacznie większy, gdyby nie to, że ciągle żywy umysł, a przede wszystkim bardzo głęboko pojęte poczucie obowiązku społecznego kierowały go na drogę intensywnego udziału w pracy społecznej, przede wszystkim na terenie uczelni, a w czasach burzliwych także i poza tym terenem.

Śmierć prof. Suchardy pozostawiła w nauce polskiej lukę, której długo wypełnić się nie da.

RÉSUMÉ.

L'auteur expose un aperçu de l'oeuvre et des mérites scientifiques du Prof. E. Sucharda, Président de la Société Chimique de Pologne, défunt le 26 juillet 1947. La liste des publications de M. Sucharda complète cette note.

BIBLIOGRAFIA PRAC EDWARDA SUCHARDY

A) Prace badawczo-naukowe:

1) St. Niementowski i E. Sucharda: „Ueber 8-Chinolinkarbonsäure u. ihre Derivate. Dioxyantrachinon-3, 7-dichinolin". Ber. 49, 13 (1915).
2) S. Niementowski i E. Sucharda: „Synthese des 1, 3, 10-Trioxybenzo-2, 5-Naphtyridins u dessen Ueberführung in Kynuren-säure". J. f. pr. Ch. 94, 193 (1916).

3) S. Niementowski i E. Sucharda: „Synthesen d. 1, 3-Dioxybenzo-2, 5-Naphtyridins u. eines neuen angularen Ringssystems des Dichinopyridins". Ber. **52**, 484 (1916).
4) E. Sucharda: „5, 6, 8-trójoksybenzonaftyrydyna i jej utlenienie do pochodnych 1, 8-naftyrydyny". Kosmos (1920).
5) E. Sucharda: „O utlenieniu 8-sulfochinoliny". Kosmos (1720—1921).
6) E. Sucharda: „Kondensacja kwasu 2-amino-nikotynowego z kwasem chlorooctowym na pochodne (pyrolo 4', 5')-2, 3-pirydyny". R. Ch. **3**, 236 (1923).
7) L. Klisiecki i E. Sucharda: „Syntezy pewnych pochodnych (pirydyno-5', 6')-pirydyny i otrzymywanie bezwodnika kwasu 2-amino-nikotynowego". R. Ch. **3**, 251 (1923).
8) E. Sucharda „Ueber eine neue Darstellungsmethode der Chinolinsäure u. einiger Derivate derselben". Ber. **58**, 1727 (1925); także R. Ch. **5**, 449 (1925).
9) E. Sucharda: „Ueber die d-Pyrydigo-Synthese". Ber. **58**, 1724 (1925); także R. Ch. **5**, 453 (1925).
10) E. Płażek i E. Sucharda: „Ueber eine Synthese des d-Thio-Pyridigos". Ber. **59**, 2232 (1926); także R. Ch. **7**, 1087 (1927).
11) B. Bobrański u. E. Sucharda: „Ueber eine Synthese des 1, 5-Naphtyridins". Ber. **60**, 1081 (1927); także R. Ch. **7**, 241 (1927).
12) B. Bobrański i E. Sucharda: „O syntezie kwasu (karboksy-metylo)-2-chinolino-karbonowego-3 oraz pewnych jego pochodnych". R. Ch. **7**, 192 (1927).
13) L. Klisiecki i E. Sucharda: „1, 5-naftyrydyna i pewne jej pochodne". R. Ch. **7**, 205 (1927).
14) A. Konopnicki i E. Sucharda: „O nowej metodzie otrzymywania kwasu akrydynowego i pewnych jego połączeń". R. Ch. **7**, 183 (1927).
15) E. Sucharda i E. Bobrański: „O nowym ebulioskopie do oznaczania ciężaru cząsteczkowego przy użyciu małych ilości substancji". Przemysł Chemiczny **11**, 371; także Ch. Z. **51**, 568.
16) B. Bobrański i E. Sucharda: „Centigramowa analiza elementarna. I. Oznaczenie węgla i wodoru z automatyczną regulacją spalania. II. Oznaczenie azotu". R. Ch. **8**, 291 (1928); także monografie w języku niemieckim i angielskim.
17) E. Płażek i E. Sucharda: „Ueber einen Diphenyl-pyridyl-Methanfarbstoff". Ber. **61**, 1811 (1928).
18) E. Płażek i E. Sucharda: „Untersuchungen über 2-Acetyl-amino-pyridin". Ber. **61**, 1813 (1928).
19) E. Sucharda i „Polmin" Państwowa Fabryka Olejów Mineralnych: „O chlorowaniu gazu ziemnego". (Pat. pol. 10468 z 4/4 1928).
20) „Polmin" i E. Sucharda: „Otrzymanie czterochlorku węgla i chloroformu z niższych chloropochodnych metanu" (Pat. pol. 11910 z 1/10 1928).
21) „Polmin" i E. Sucharda: „O chlorowaniu metanu i gazów zawierających metan" (Pat. pol. 11909 z 1/10 1928.
22) E. Sucharda: „Otrzymywanie wyższych węglowodorów z metanu" (Pat. pol. 14323 z 11/1 1929).
23) B. Bobrański u. E. Sucharda: „Ein neuer Apparat zur Kohlensäureabsorbtion bei der Elementaranalyse". Ch. Z. **54**, 412 (1930).
24) E. Sucharda i C. Troszkiewiczówna: „O otrzymywaniu o-tio- i o-sulfo-karbonowych kwasów pirydynowych". R. Ch. **12**, 193 (1932).
25) E. Sucharda i T. Mazoński: „O otrzymywaniu octanu amylu i heksylu z benzyny krakowej". R. Ch. **17**, 41 (1937).

26) T. Mazoński i E. Sucharda: „O otrzymywaniu kwasu benzeno-sulfonowego". Przemysł Chemiczny 18, 478 (1934).
27) E. Sucharda, T. Mazoński i J. Mokrzycki: „O konstrukcji pieca rurowego do termostatycznego prowadzenia reakcji w rurach zatopionych". R. Ch. 14, 1066 (1934).
28) K. Cybulski, E. Sucharda, C. Troszkiewiczówna, W. Turska: „O sulfonowaniu aminochinolin". R. Ch. 14, 1172 (1934).
29) E. Sucharda i H. Kuczyński: „O otrzymywaniu mezytylenu". R. Ch. 14, 1182 (1934).
30) W. Jaroszewicz i E. Sucharda: „O produktach reakcji kwasu dwuazomezytyleno-sulfonowego z gliceryną". R. Ch. 14, 1188 (1934).
31) W. Jaroszewicz i E. Sucharda: „O syntezie 1, 3, 5-trójpirydylo-benzenu". R. Ch. 14, 1195 (1934).
32) E. Sucharda i „Polmin" Państwowa Fabryka Olejów Mineralnych: „O rafinacji surowej nafty, wosków, tłuszczów i olejów" (Pat. pol. 20674 z 9/2 1933).
33) T. Mazoński i E. Sucharda: „O bezpośrednim otrzymywaniu chloro- i oksy-chinolin z nitrobenzenu". R. Ch. 16, 146 (1936).
34) Z. Skrowaczewska i E. Sucharda: „O syntezie s-trój-dwufenylo-benzenu i s-trój-dwufenylo-metano-benzenu". R. Ch. 16, 151 (1936).
35) H. Kuczyński, E. Sucharda i A. Surmiński: „O reakcji 1- i 2-nitronaftalenu oraz 1,5-dwunitro-naftalenu z gliceryną i kwasem solnym". R. Ch. 16, 509 (1936).
36) H. Kuczyński i E. Sucharda: „O reakcji 5-, 6-, 7-, 8-nitrochinolin z gliceryną i kwasem solnym". R. Ch. 16, 519 (1936).
37) T. Mazoński, T. Mielecki i E. Sucharda: „O reakcji o- i p-nitrotoluenu i o-nitro-fenolu z gliceryną i kwasem solnym". R. Ch. 16, 519 (1936).
38) E. Sucharda i T. Mazoński: „Über die Nebenprodukte der Skraupschen Chinolinsynthese". Ber. 69, 2719 (1937).
39) H. Kuczyński, L. Kuczyński i E. Sucharda: „O sulfokwasach sulfonów aromatycznych". R. Ch. 18, 624 (1938).
40) E. Sucharda i C. Troszkiewiczówna: „O nowej centigramowej metodzie oznaczania węgla i azotu w związkach organicznych". R. Ch. 18, 784 (1938).
41) H. Kuczyński, E. Sucharda i C. Troszkiewiczówna: „On direct produsing p-amino-phenol-compounds from aromatic nitro-compounds". Extr. d. An. d. l'Acad. Pol. des Sc. Techn. VII, 129 (1946).
42) Z. Skrowaczewska i E. Sucharda: „On a new method of sulphonating aromatic amines" (Extr. d. Ann. de l'Acad. Pol. des Sc. Technic. VII. 131 (1946).

B) Podręczniki szkolne:
1) E. Sucharda i Z. Pleśniewicz: „Chemia Organiczna" Podręcznik dla II kl. liceów humanistycznych i przyrodniczych", Książnica-Atlas 1937. II i III wydanie 1946 i 1947.
2) Z. Szeller: „Chemia" dla liceum humanistycznego. Nowe opracowanie przez E. Suchardę (w druku).

E. TREPKA

Ś. p. Inż. WIKTOR SOMMER (1886—1947)

Wspomnienie pośmiertne

Chociaż minęło już $2^1/_2$ lat od zakończenia wojny — jej niszczące działanie trwa nadal. Sterani przejściami wojennymi odchodzą przedwcześnie ludzie, którzy w normalnych warunkach pracowaliby z pożytkiem dla kraju długie jeszcze lata. Śmierć ś. p. Wiktora Sommera wyrywa z naszych szeregów doświadczonego chemika kolorystę i zasłużonego działacza instytucji chemicznych.

Ś. p. WIKTOR SOMMER (1886—1947)

Wiktor Sommer urodził się 29. XI. 1886 r. w Sokołowie, pow. Pułtuskiego. Ukończył Szkołę Realną Ronthalera w Warszawie, w roku 1910 otrzymał dyplom inżyniera chemika Politechniki w Zurychu. W okresie 1910—1912 pracował jako chemik w fabryce tkanin w Hard, nad jeziorem Bodeńskim, w okresie 1912—1918 w fabryce Woronin, Lutch i Cheshir w Piotrogrodzie (obecnie Leningrad).

W czasie pierwszej wojny światowej otrzymuje spadek po dalszym krewnym i po powrocie do kraju w r. 1918 zostaje właścicielem majątku ziemskiego, ale ma zdecydowane zamiłowanie do takich poczynań chemicznych, które mają charakter służby społecznej. Pracuje więc w Warszawie najpierw w Głównym Urzędzie Zaopatrywania Armii, w Sekcji Popierania Przemysłu Chemicznego, w Związku Przemysłu Chemicznego, a wreszcie — przez długie lata,

od 1923 do 1939, w Ministerstwie Spraw Wojskowych. Obowiązki swoje spełnia z wyjątkową gorliwością i dokładnością, niezmordowanie broni zasady doniosłości przemysłu chemicznego dla obrony kraju, wnosząc do pracy w Ministerstwie Spraw Wojskowych tak potrzebną fachowość. Jednocześnie jest doradcą Banku Gospodarstwa Krajowego w sprawach przemysłowych, zwłaszcza w sprawach fabryki „Boruta" w Zgierzu, przejętej przez Bank. Bierze udział w opracowaniu planów produkcji licznych fabryk chemicznych, jak: Mościce, Pionki, Skarżysko i inne. Zawsze pracuje z przejęciem, z absolutną bezinteresownością, z myślą o Polsce. Z jednakowym zapałem traktuje zagadnienia najpoważniejsze i sprawy drobne. Gdy chodzi o interes Kraju — stoi twardo przy swoim zdaniu i potrafi, jako człowiek czysty i niezłomny, to zdanie obronić przeciwko opiniom autorytetów i dygnitarzy.

Od chwili powstania Polskiego Towarzystwa Chemicznego pełni niezmiennie aż do 1939 r. obowiązki skarbnika Zarządu Głównego i jest niezastąpiony, gdy chodzi o zbieranie funduszów na cele zjazdów, fundacji, wydawnictw i t. p. Na tym polu zdobył sobie powszechne uznanie.

W okresie okupacji niemieckiej pracuje nadal dla kraju, biorąc czynny udział w planowaniu życia powojennego. Nie mija go więzienie; aresztowany w 1942 roku spędza na Pawiaku kilka miesięcy w ciężkich warunkach. Kontuzjonowany w czasie powstania warszawskiego — zostaje w grudniu 1944 r. wywieziony do obozu koncentracyjnego w Saksonii. Wiosną roku 1945 osłabiony i schorowany powraca do Kraju, odbywając większą część drogi pieszo. Osiedla się w Łodzi i rozpoczyna pracę w Państwowej Wytwórni Papierów Wartościowych. Jesienią 1945 r. zostaje adiunktem Politechniki Łódzkiej i z dawnym zapałem prowadzi przez $1^1/_2$ roku ćwiczenia z chem. technologii włókna, ciesząc się zaufaniem i przywiązaniem młodzieży, która ocenia jego wielką wiedzę i szlachetność charakteru. Jednocześnie pełni obowiązki skarbnika łódzkiego oddziału Polskiego Towarzystwa Chemicznego.

Powalony nieubłaganą chorobą, do samego końca, a więc do dnia 19 września 1947 r. nie przestaje się interesować sprawami chemicznymi, którym życie poświęcił.

Pamięć o Wiktorze Sommerze, człowieku nieskazitelnym, żarliwym pracowniku przemysłu chemicznego i wiedzy chemicznej, będzie żywa i trwała wśród Jego licznych przyjaciół i kolegów.

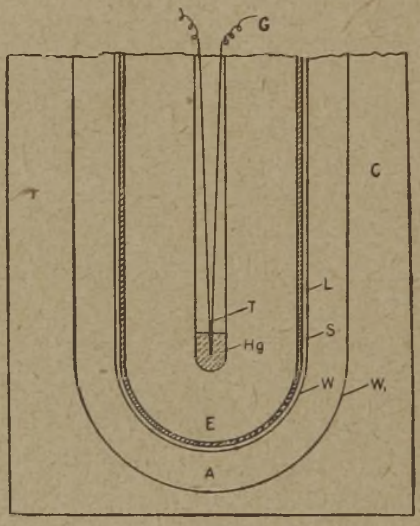
WOJCIECH ŚWIĘTOSŁAWSKI

O KRIOMETRZE POJEDYŃCZYM I RÓŻNICOWYM I ICH ZASTOSOWANIU*). I.

On the Simple and Differential Cryometer.

(Otrzymano dn. 1. IV. 1947).

W r. 1943 autor niniejszego artykułu [1]) opisał budowę i zastosowanie kriometrów do pomiaru temperatur równowagi ustalającej się pomiędzy fazą ciekłą i stałą w układach jednoskładnikowych oraz w mieszaninach eutektycznych. Schemat podany na rys. 1 tłumaczy, w jaki sposób ciecz znajdująca się w *E* zabezpieczona jest adiabatycz-



Rys. 1. Schemat układu używanego do badania temperatury równowagi pomiędzy cieczą w przestrzeni *E* i fazą stałą *S*.

Scheme for Measuring the Solid-Liquid Phase Equilibrium Temperature, E is the Liquid and S the Solid Phase.

nie od wymiany cieplnej z kriostatem. W tym celu należy wytworzyć dwie warstewki *S* i *L*, pierwszą z fazy stałej, drugą z fazy ciekłej. Istotnie, jeżeli wskutek wyższej temperatury utrzymywanej w kriostacie, naczynie *E* będzie pochłaniało pewne ilości ciepła, ścianka *W* kriome-

*) Artykuł jest pierwszy z serii poświęconych pomiarom kriometrycznym.

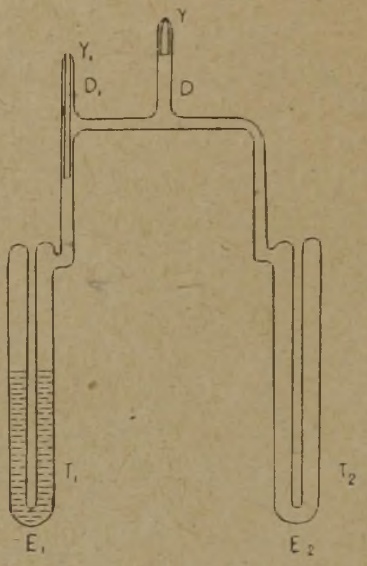
tru zacznie przepuszczać przez siebie ciepło i ogrzeje cokolwiek ciecz w *L*, następnie zacznie się topić faza stała. Do czasu jednak przetopienia w którymkolwiek miejscu warstewki *S* ciepło nie będzie mogło przenikać przez nią w głąb, a więc ogrzewać ciecz w *E*. Jeżeli zaś założymy, że kriometr będzie promieniował ciepło, wskutek tego pewna ilość cieczy w warstewce *L* zostanie zestalona, znów jednak do całkowitego zamarznięcia tej warstewki ciepło nie zdoła się przedostać poprzez warstwę *S*. Tak więc za pomocą warstewek *S* i *L* zabezpieczamy ciecz w *E* od wymiany cieplnej z kriostatem *W*; wobec tego oznaczać możemy temperaturę równowagi ustalonej pomiędzy tą cieczą a powierzchnią wewnętrzną warstewki *S*. Temperatura pozostawać będzie stałą przez cały czas istnienia owych dwóch warstewek. Słuszność przytoczonego rozważania potwierdza całkowicie doświadczenie. Mimo bowiem, że układ jako całość nie znajduje się w warunkach równowagi trwałej, a to dlatego, że na różnych poziomach w naczyniu *E* panują niejednakowe ciśnienia hydrostatyczne, gradient spadku lub zwyżki temperatury jest tak mały, że układ pozostaje w warunkach „pozornej" równowagi przez szereg godzin i to wystarcza całkowicie, aby dokonać z pożądaną dokładnością pomiaru temperatury pozornej równowagi w *E*. W dalszych rozważaniach będziemy nazywali ją „temperaturą równowagi" opuszczając przymiotnik „pozorny". Czytelnik powinien jednak pamiętać, że gdyby chodzić miało o dokładność wielokrotnie większą aniżeli 0.001° C uproszczenie takie było by nieusprawiedliwione.

Nadmienić też musimy, że w artykule niniejszym kriometrami nazywać będziemy przyrządy służące do pomiaru temperatur współistnienia conajmniej jednej fazy ciekłej i conajmniej jednej stałej. Aczkolwiek wyraz grecki, od którego bierze początek nazwa przyrządu, związany jest z niską temperaturą, wydaje się, że nie może to być przyczyną dostatecznie ważką, aby unikać nazwy „k r i o m e t r i a" dla tego działu pomiarów fizyko-chemicznych, które mają na celu oznaczanie temperatur równowagi pomiędzy cieczą i fazą stałą lub cieczami i fazami stałymi w dowolnym obszarze temperatur. Mając jednak na myśli wyłącznie pomiary prowadzone w naczyniach pyreksowych, chcemy ograniczyć się z góry do takich granic temperatur, w których pomiary w tych naczyniach wykonywane być mogą.

Mając w pamięci warunki, w których pomiary się wykonywają w myśl zasady tylko co wyłożonej, chcemy naszą metodę (jak też inne oparte na badaniu równowag pomiędzy fazami ciekłymi i stałymi [2], [3]) nazywać metodą s t a t y c z n ą. Pozostałe metody kriome-

tryczne, w których zachodzi podczas samego pomiaru bądź to krzepnięcie bądź też topnienie fazy stałej nazywać będziemy metodami kinetycznymi[4], [5]. Słownictwo to będzie stosowane konsekwentnie w monografii angielskiej, która została przygotowana w brulionie i która się ukaże w Stanach Zjednoczonych zapewne w r. 1948.

Kriometr różnicowy. Przyrząd przedstawiony na rys. 2 nosi nazwę kriometru różnicowego. Znajduje on zastosowanie nie tylko do pomiaru temperatury równowagi pomiędzy jedną fazą ciekłą i jedną



Rys. 2. Kriometr różnicowy zaopatrzony w urządzenie do zatopienia cieczy oczyszczonej w *E*.
Differential Cryometer Provided with a Device Enabling to Seal and to Separate the Purified Liquid in E.

stałą, ale także do przedwstępnego oczyszczenia substancji za pomocą kilkakrotnej krystalizacji lub też do stwierdzenia, że taka krystalizacja wyników pozytywnych nie daje.

Przyrząd składa się z dwóch naczyń E_1 i E_2 zaopatrzonych w gniazda T_1 i T_2 do umieszczania w nich bądź to termometru rtęciowego bądź też termostosu. Zaznaczyć należy, że do pomiaru temperatury nie można używać termometrów elektrycznych oporowych a to ze względu, że przepuszczając chociażby najmniejszy prąd elektryczny naruszylibyśmy równowagę termiczną ustaloną w przestrzeni E. Jak

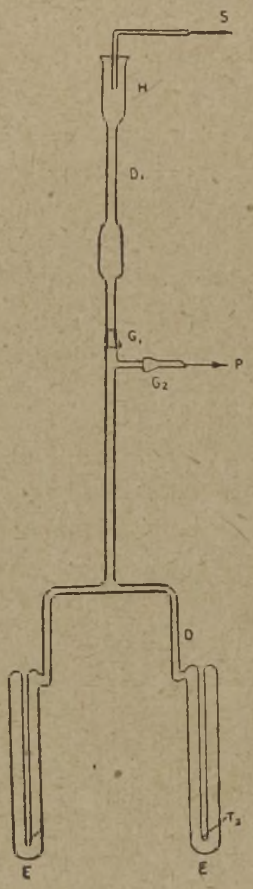
wskazuje rys. 2 rurka *D* łączy ze sobą dwa naczynia kriometryczne E_1 i E_2, do niej też przytopiona jest rurka służąca zarówno do napełniania przyrządu, jak też do odwadniania i odgazowywania cieczy w kriometrze, wreszcie do zatapiania przyrządu pod próżnią.

W kriometrze różnicowym przeprowadzać możemy dwojakiego rodzaju pomiary, jeden z nich polega na ustaleniu charakteru krzywej wskazującej, w jaki sposób zmienia się temperatura równowagi *T* od procentowej ilości substancji pozostałej w stanie ciekłym, drugi zaś umożliwia przeprowadzenie uprzedniego oczyszczania cieczy za pomocą cząstkowej krystalizacji, a następnie, zbadanie najczystszego produktu, otrzymanego w ten sposób. W razie pomyślnych wyników staje się również możliwym zatopienie w jednym z naczyń E_1 lub E_2 cieczy oczyszczonej i używania jej jako wzorca do badania innych próbek tej samej substancji lub do porównywania temperatury krzepnięcia tej próbki z dowolną inną cieczą, krzepnącą w niezbyt oddalonym punkcie na skali termometrycznej. Po zatopieniu i oddzieleniu od pozostałej reszty naczynia krimetrycznego zawierającego ciecz oczyszczoną, otrzymujemy prostszy układ, zwany k r i o m e t r e m p o j e d y ń c z y m. Służy on do przechowywania cieczy wzorcowych i do ustalania ściśle określonej temperatury równowagi, którą można używać do porównawczych pomiarów kriometrycznych. Zazwyczaj temperatury te reprodukują się z dokładnością nie mniejszą od 0.002—0.003°.

Rozpoczynamy zazwyczaj od zbadania kształtu krzywej (*L*, *T*). W tym celu, w zależności od wymiaru kriometru wlewamy od 50 do 100 cm³ cieczy tak, aby w każdym z naczyń *E* znajdowało się około połowy użytej ilości cieczy. Umieszczamy naczynia E_1 i E_2 na dwóch elektrycznych palnikach i doprowadzamy ciecz do jednostajnego i niezbyt gwałtownego wrzenia. W ten sposób usuwamy z cieczy rozpuszczone w niej gazy oraz, o ile ciecz ta tworzy heteroazeotrop z wodą, zawartą w niej wilgoć. Należy, bowiem, podkreślić z naciskiem, że ciecze organiczne rozpuszczają zazwyczaj kilkakrotnie więcej gazów z powietrza, aniżeli je rozpuszcza woda. Już w r. 1919 T. W. Richards [6]) wykazał, że wskutek rozpuszczalności dość znacznej azotu, tlenu i innych gazów atmosferycznych, z wyjątkiem dwutlenku węgla, punkt krzepnięcia benzenu obniża się o 0.029° C, wówczas, gdy te same gazy rozpuszczone w wodzie obniżają jej punkt krzepnięcia o 0.0026° C. Inne ciecze zdolne są do rozpuszczania jeszcze większych ilości gazów z atmosfery. Dlatego też bagatelizować tego zjawiska nie należy. Dotychczas nie zwracano należytej uwagi

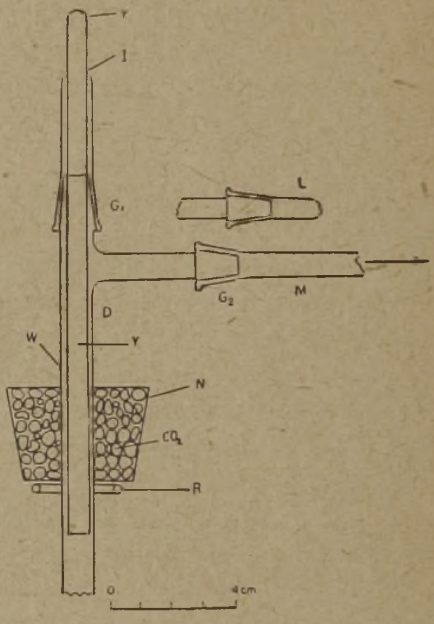
na wpływ rozpuszczonych gazów w cieczach nie tylko w kriometrii, ale także w oznaczeniach ciężarów właściwych i współczynnika załamania światła [8]).

Zaznaczyć należy, że stosując kriometry przedstawione na rys. 2 nie natrafiamy na trudności odwadniania i odgazowywania substan-



Rys. 3. Kriometr różnicowy zaopatrzony w urządzenia ułatwiające odwadnianie i odgazowanie substancji badanej.

Differential Cryometer Provided with a Device for Dehydrating and Degasifying the Liquid Examined.



Rys. 4. Urządzenia do zatapiania rurki *D* po usunięciu z kriometru powietrza.

Device for Sealing Tube D under Vacuum.

cji, zwłaszcza, gdy tworzą one z wodą heteroazeotropy [7]). Na rys. 3 i 4 pokazane są urządzenia służące do odwadniania i odgazowywania, a na rys. 4 — używane do wypompowywania powietrza i zatapiania

kriometru pod wysoką próżnią. W celu odwodnienia wstawić należy na szlif *G* nasadkę zaopatrzoną w dość długą rurę D_1 posiadającą rozszerzenia *F* i *H*, jedno po środku, drugie przy końcu wydłużenia rurki kriometrycznej D_1. W czasie wrzenia cieczy w kriometrze należy puścić w ruch ssawkę *S* tak, aby móc usuwać nadmiar pary zawierającej wilgoć. W przypadku tworzenia się heteroazeotropu substancji badanej z wodą, można z łatwością, zauważyć miejsce, w którym ów azeotrop się kondensuje. W tym miejscu bowiem tworzy się mgła. Pierścień tej mgły przesuwa się stopniowo ku górze i zostaje porwany przez usuwane przez ssawkę powietrze. Aby umożliwić łatwe usunięcie owej mgiełki, należy ogrzewać palnikiem rurkę *D* oraz jej przedłużenie D_1. Po zniknięciu pierścienia utworzonego z owej mgły należy na krótko podtrzymywać wrzenie cieczy, a następnie przerwać je uważając, że odwodnienie i odgazowanie zostało ukończone. Natychmiast po przerwaniu ogrzewania usuwamy nasadkę D_1 i na jej miejsce wstawiamy inny rozwarty szlif G_1, do którego wtopiona została 10 lub 12 milimetrowa pyreksowa bagietka *I* tak, jak to wskazano na rys. 4. Należy wspomnieć, że do odwadniania i odgazowywania cieczy nie należy używać rurki *D* węższej, aniżeli 14 mm. W przypadku użycia rurek węższych niepodobna utrzymywać wystarczająco energicznego wrzenia cieczy w naczyniach *E* i E_1. Doświadczenia przekonały nas, że jedynym sposobem zatopienia tak szerokiej rurki jest użycie grubych bagietek pyreksowych. W tym bowiem przypadku zatapianie kriometru nie sprawia trudności nawet mało doświadczonemu szklarzowi.

Celem zatopienia kriometru należy po odwodnieniu i odgazowaniu wykonać następujące czynności: należy zamrozić ciecz w obu częściach kriometru, następnie umieścić kubek papierowy ze stałym dwutlenkiem węgla w miejscu (o kilka centymetrów poniżej poziomu *W* (rys. 4), w którym ma się zamiar zatopić rurkę *D*. Wymrażanie cieczy w kriometrach należy rozpocząć od dna naczyć *E* i E_1 tak, aby wydalić drobną ilość gazów, które mogły być pochłonięte już po odgazowaniu cieczy.

Po ostatecznym wymrożeniu cieczy i obniżeniu temperatury w rurce *D* możemy ogrzać miejsce *W*, aby usunąć wszystkie kropelki cieczy, które by mogły tam się skroplić. Obecnie można przystąpić do wypompowywania powietrza z kriometru. Przekonawszy się, że wytworzone rozrzedzenie jest dostatecznie wysokie, szybko zatapiamy rurkę *D* na poziomie *W* o jakie dwa do trzech centymetrów wyższym, od górnego poziomu warstwy suchego lodu w *N*. Dodać na-

leży, że w czasie odwadniania i odgazowywania cieczy pompa P jest odłączona, a na miejsce rurki M umieszczamy nasadkę L. Kształt jej podany jest na rys. 4 (nad rurką M).

Całkowite wymrażanie kriometrów napełnionych czy to wodą czy też innymi cieczami posiadającymi gęstość większą od fazy stałej czynić należy z ostrożnością, tak, aby istniało zawsze przejście dla wody lub innej cieczy niezestalonej od wewnątrz ku górze. Odwrotnie, odtapianie całkowicie zaskrzepłych substancji posiadających gęstość fazy stałej większą od gęstości fazy ciekłej wymaga, aby na początku ogrzewać górną część przyrządu i dopiero stopniowo posuwać się ku dołowi. W przeciwnym przypadku kriometryczne naczynie ulega łatwemu pękaniu.

Gdyby dla powodów, o których będzie mowa niżej, chodziło nam o zatopienie części cieczy oczyszczonej w samym kriometrze, użyć musimy przyrządu zaopatrzonego w dodatkowe urządzenie do zatopienia części E_1 kriometru. Na rys. 2 pokazany jest kriometr różnicowy przygotowany do zatopienia cieczy oczyszczonej w części E_1 i do oddzielenia jej od części bardziej zanieczyszczonej znajdującej się w E_2.

Badanie stopnia czystości substancji ciekłych lub roztopionych. Dokładne poznanie kształtu krzywej (L, T), gdzie L odpowiada każdorazowej ilości procentowej substancji pozostającej w stanie ciekłym, a T temperaturze równowagi pomiędzy tą cieczą a wytworzoną fazą stałą, daje podstawy do obliczenia ilości zanieczyszczeń obecnych w badanej próbce cieczy. Pomiar doprowadza do wyników pewnych i ścisłych tylko w tym przypadku, gdy zanieczyszczenia tworzą z głównym składnikiem (a więc z substancją, której czystość badamy) eutektyki. Jeżeli jednak jedno (lub kilka zanieczyszczeń) tworzy roztwór stały z substancją badaną, wówczas krzywa (L, T) wskazuje wyraźnie na występowanie zjawisk wtórnych. Badanie kriometryczne takich układów będzie treścią innego artykułu.

Badanie rozpoczynamy od umieszczenia w jednym lub w obu gniazdach termometrycznych niewielkiej ilości rtęci tak, aby móc pokryć całkowicie kulkę termometru Beckmanna lub kontakty termostosu, o ile posługujemy się tym środkiem mierzenia temperatur. Następnie zanurzamy naczynie E_1 zawierające całkowitą ilość cieczy badanej do kąpieli, w której utrzymywana jest temperatura o 10 do 20° niższa od temperatury krzepnięcia cieczy badanej. Od czasu do czasu wyjmujemy zbiornik z kriostatu i potrząsamy go energicznie

tak, aby wytworzyć na ściankach naczynia E_1 możliwie jednorodną cienką warstewkę fazy stałej. Niejednokrotnie w czasie, lub nawet przed wytworzeniem się cylindra fazy stałej, pojawiają się kryształy zawieszone w cieczy.

Po doprowadzeniu cylinderka *S* (rys. 1) do pożądanej grubości należy roztopić ostrożnie te kryształki. W tym celu należy pochylać odpowiednio kriometr i ogrzewać ciecz wraz z zawieszonymi w niej kryształkami, aż wreszcie kryształki znikną. Gdyby było potrzeba skompensować nadmiar doprowadzonego ciepła należy zanurzyć raz jeszcze kriometr do kriostatu utrzymywanego w niskiej temperaturze.

W chwili gdy spostrzeżemy, że grubość warstwy fazy stałej wynosi od 0.5 do 1.0 mm, należy naczynie wyjąć z kriostatu i na bardzo krótko zanurzyć do ciepłej kąpieli tak, aby wytworzyć bardzo cienką warstewkę cieczy *L* (rys. 1). Wreszcie kriometr umieszczamy w kriostacie, w którym utrzymywana jest stała temperatura różniąca się bardzo nieznacznie od temperatury mierzonej w T_1. Ponieważ górna część naczynia kriometrycznego E_1 nie jest całkowicie izolowana od oddziaływania promieniowania cieplnego otoczenia, należy zabezpieczyć ciecz w E_1 od przenikania lub odpływu ciepła. O ile temperatura pokoju jest wyższa od temperatury mierzonej, należy na pozomie nieco wyższym od poziomu cieczy w E_1 wytworzyć pewną ilość fazy stałej. Odwrotnie, jeżeli spodziewamy się oziębiania cieczy wskutek niższej temperatury pokoju, należy nieco nadtopić górny brzeg fazy stałej w kriometrze. Obserwując bądź to szybkie topnienie bądź też krzepnięcie substancji w pobliżu górnego brzegu cylinderka *S* (rys. 1), możemy się orientować w jakim kierunku działa wymiana ciepła górnej części kriometru i w razie zauważonych zjawisk wtórnych promieniowaniu temu lub dopływowi zimna przeszkodzić.

Termometr Beckmanna lub też termokontakty termostosu umieszczamy w gnieździe *T* jeszcze przed rozpoczęciem tworzenia faz *S* i *L* (rys. 1). Czynimy to w celu zbadania jak długo trwa ustalanie się równowagi cieplnej w przestrzeni E_1 w razie rozmyślnego zakłócenia tej równowagi. Tak więc po wytworzeniu cylindra *S* ciecz w E_1 jest zwykle nieco przechłodzona. Termometr zaś wykazuje wciąż jeszcze nieco wyższą temperaturę. Czekamy więc jak długo zajmie wyrównanie się temperatury w układzie. Poza tym po ustaleniu się równowagi możemy termometr wyjąć i ogrzać go lub oziębić o parę dzie-

siątych stopnia a następnie szybko go wprowadzić do T_1 i oznaczyć czas potrzebny do ustalenia się równowagi. Potrząsanie kriometrem sprzyja prędszemu ustaleniu się ostatecznej temperatury. Jeżeli substancja badana jest dostatecznie czysta, po ponownym ustaleniu się równowagi termometr powinien wskazać tę samą temperaturę co poprzednio. Odchylenia jednak wskazywać by mogły zarówno na to, że ciecz jest zanieczyszczona dość znaczną ilością zanieczyszczeń, lub też, że równowaga pomiędzy fazami ciekłą i stałą nie ustala się dość prędko. Takie zjawisko obserwuje się częściej wówczas, gdy się oziębiło termometr, rzadziej zaś, gdy się go ogrzało.

Załóżmy, że układ reagował dość szybko na te niewielkie zmiany wywołane przez doprowadzenie lub odprowadzenie pewnej ilości ciepła. W tych warunkach można reprodukować temperatury równowagi z dokładnością conajmniej równą dokładności odczytywania temperatur na skali termometru Beckmanna, to znaczy, że rozbieżność dwóch następujących po sobie pomiarów nie powinna przekraczać 0.002—0.003° C. Przyszłość pokaże, czy można będzie się posunąć dalej w kierunku zwiększenia tej dokładności.

Po odczytaniu temperatury równowagi T_1 szybko wyjmujemy kriometr z kriostatu i przelewamy niezestaloną ciecz z naczynia E_1 do E_2 a następnie odmierzamy jej objętość posługując się danymi zaczerpniętymi z uprzednio przeprowadzonego kalibrowania naczynia E_2. Przypuśćmy, że temperatura T_1 odpowiadała objętości V_1 cieczy lub też ilości L_1 procentów substancji pozostającej w stanie ciekłym.

Po odczytaniu temperatury i objętości, jak wyżej, przenosimy kriometr ponownie do kriostatu z niską temperaturą i wytwarzamy grubszą warstwę fazy stałej. Następnie wytwarzamy warstewkę ciekłą, i prowadzimy pomiar wartości T_2 i L_2. Powtarzając kilkakrotnie to postępowanie dla różnych wartości L uzyskujemy szereg liczb prowadzących do ustalenia charakteru krzywej (T, L). Łatwo jest wywnioskować, że krzywa ta zamieniłaby się na linię prostą, gdybyśmy mieli stuprocentowo czystą ciecz. Zazwyczaj jednak tak nie jest. Temperatury równowagi maleją w mniej lub bardziej gwałtowny sposób w zależności od tego, czy ciecz zawiera mniejsze lub większe ilości zanieczyszczeń. Charakter jednak i kształt krzywej zależy w bardzo znacznym stopniu od tego, czy faza stała zawiera, czy też nie zawiera w sobie zanieczyszczeń. Gdyby faza stała była stuprocentowo czysta i roztwór zawierający zanieczyszczenia podlegał prawu

Raoulta, wówczas moglibyśmy ułożyć następującą tabelkę zmian L i T:

$\frac{L}{\%}$	$b = \frac{100}{L}$	$\Delta T = b\delta T$ °C	ΔT °C
90	1.11	$1.11\,\delta T$	ΔT_1
80	1.25	$1.25\,\delta T$	ΔT_2
50	2.00	$2.00\,\delta T$	ΔT_3
33.3	3.00	$3.00\,\delta T$	ΔT_4
20	5.00	$5.00\,\delta T$	ΔT_5

W tablicy tej L odpowiada, jak poprzednio, ilości procentów cieczy niezestalonej, b wskazuje ile razy wzrosło stężenie zanieczyszczeń po wymrożeniu $(100 - L)$ procentów substancji, $\Delta T = b\delta T$ wskazuje o ile stopni temperatura krzepnięcia cieczy została obniżona wskutek obecności w nim zanieczyszczeń. W zestawieniu tym założono, że przy $L = 100\%$ temperatura krzepnięcia substancji była by o δT stopni niższa od temperatury krzepnięcia zupełnie czystej substancji. Ostatnia kolumna podaje zaobserwowane obniżenia temperatur równowagi ΔT. Wartość tę obliczamy z różnic: $T_0 - T_1$; $T_0 - T_2$ itd., gdzie T_0 jest temperaturą krzepnięcia wyekstrapolowaną dla $L = 100\%$.

Łatwo spostrzec, że wartość δT może być obliczona z równań:

$$b_1\,\delta T = \Delta T_1 + \delta T$$
$$b_2\,\delta T = \Delta T_2 + \delta T$$

Czyli:

$$\delta T = \frac{\Delta T_2 - \Delta T_1}{b_2 - b_1}$$

Jest rzeczą dogodną zbadać możliwie najdalej posunięte punkty dla wartości na b, gdyż wówczas zagęszczenie zanieczyszczeń staje się tak wysokie, że wartości ΔT wielokrotnie przewyższają obniżenia punktów równowagi położonych niedaleko od punktu wyekstrapolowanego T_0 dla $L = 100\%$. Obliczenie δT daje też odpowiedź na pytanie, jak daleko odbiega punkt krzepnięcia substancji badanej od stuprocentowo czystej.

W razie, jeżeli faza stała zawiera w sobie pewne ilości zanieczyszczeń, krzywa (L, T) ma przebieg łagodniejszy: położona jest wówczas pomiędzy linią poziomą odpowialającą czystej substancji oraz tą, która by się otrzymała, gdyby faza stała nie zawierała zanieczyszczeń. W tym znaczeniu kriometr różnicowy daje nam bardziej wy-

czerpujące dane o zachowaniu się substancji podczas krzepnięcia, aniżeli metody używane dotychczas.

Przyrząd ten może być stosowany z powodzeniem również do badania podwójnych, potrójnych i wieloskładnikowych eutektyków. O ile eutektyk składa się z chemicznie czystych składników krzywa (L, T) zamienia się również w linię prostą. Obecność zanieczyszczeń zakrzywia tę linię w sposób podobny do przypadku cieczy złożonej z jednego składnika zanieczyszczonego niewielką ilością domieszek.

Poniżej przytaczamy przykład bardzo charakterystyczny. Kriometr różnicowy został napełniony benzenem, który nie posiadał więcej, aniżeli 0.002 lub 0.003% zanieczyszczeń węglowodorowych. Po odwodnieniu i odgazowaniu benzenu w kriometrze został on zatopiony za pomocą mniej skutecznej metody, aniżeli ta, którą opisaliśmy wyżej. Wobec tego stwierdzono obecność pewnej ilości gazów atmosferycznych. Korzystając z nadarzonej sposobności wykonaliśmy pomiary mające na celu zbadanie kształtu krzywej (L, T) w przypadku, gdy benzen pozostawał nienasycony gazami pochłoniętymi z atmosfery. Otrzymano liczby przytoczone w tablicy.

L	b	T	Tobl.	$\Delta = T - T$obl.
100	1.00	(5.548)	—	—
80	1.25	(5.547)	5.546	— 0.001
77	1.30	5.547	5.546	— 0.001
58	1.72	5.546	5.544	— 0.002
50	2.00	(5.543)	5.542	— 0.001
33.3	3.00	5.536	5.536	— 0.000
20	5.00	(5.523)	5.524	+ 0.001
16	6.25	5.515	5.516	+ 0.001
10	10.00	5.490	5.494	+ 0.004

W tablicy tej poszczególne symbole oznaczają: L procent cieczy niezestalonej, b współczynnik wskazujący ile razy powiększyło się stężenie zanieczyszczeń w fazie ciekłej, gdy (100 — L) procentów zostało zamienione na fazę stałą, T zmierzona temperatura równowagi, T obl. — temperatura równowagi obliczona w założeniu, że kryształy benzenu były zupełnie czyste, oraz że roztwór gazów i innych domieszek (węglowodorowych) podlega prawu Raoulta. W ostatniej kolumnie podane są różnice obliczone przez odjęcie wartości T obl. od T.

Zaznaczyć należy, że z szeregu równań typu:

$$\delta T = \frac{\Delta T_2 - \Delta T_1}{b_2 - b_1}$$

obliczona została przeciętna wartość różnicy pomiędzy temperaturą czystego benzenu oraz benzenu badanego w kriometrze. Różnice te wahały się pomiędzy 0.005 i 0.007°. Przyjęto wartość 0.006° jako przeciętną. Stąd też wynika, że chemicznie czysty odwodniony i odgazowany benzen powinien był krzepnąć w temperaturze 5.548 + + 0.006 = + 5.554°. Liczba ta wyrażona jest w skali względnej termometru Beckmanna. Obniżenie 0.006 składać się winno z dwóch części. Zanieczyszczenia węglowodorowe powinny były spowodować obnizenie rzędu 0.001_5—0.002°, gazy zaś resztę, a więc 0.004_5— —0.004°. Ponieważ benzen nasycony gazami atmosferycznymi wykazuje punkt krzepnięcia niższy o 0.029° w porównaniu do benzenu odgazowanego, stopień nasycenia naszego benzenu wynosił około 0.14—0.16. Takie wysycenie wystarczyć musiało, aby przy $L = 10\%$ osiągnąć stan przesycenia. Liczby dodatnie znalezione dla różnic podanych w ostatniej kolumnie tablicy mogą być wynikiem błędów doświadczenia, mogą jednak wskazywać, że w tym obszarze od $L = 16$ do $L = 10$ rozpoczęło się stopniowe wydzielanie drobnych banieczek gazów mimo, że gołem okiem nie można było ich dostrzec.

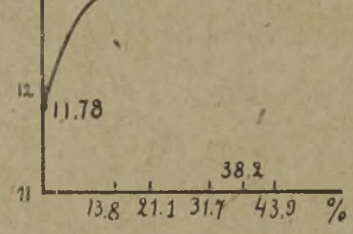
Ograniczamy się do przytoczenia jednego tylko przykładu, gdyż dalsze badania kriometryczne przeprowadzane były z próbkami nasyconymi wilgocią i gazami atmosferycznymi. Natomiast badanie odwodnionych i odgazowanych próbek dokonywane było w kriometrach innego typu, który opisany będzie w innym artykule.

Badanie stopnia czystości substancji z jednoczesnym jej oczyszczaniem. Aby sprawdzić wyniki uzyskane w doświadczeniach mających na celu zebranie danych do wykreślenia krzywej (L, T), zastosować można inną metodę badań. Polega ona na próbie otrzymania w kriometrze substancji czystej lub też tylko lepiej oczyszczonej, aniżeli substancja użyta do pomiaru. Oczyszczanie to prowadzimy w kriometrze różnicowym i za każdą z kilku kolejnych krystalizacji badamy jak daleko posunęliśmy się w kierunku otrzymania substancji czystej lub o wyższym niż poprzednio stopniu czystości.

Doświadczenie rozpoczynamy od powtórzenia pierwszego oznaczenia wartości T_1 dla L wahającej się w granicach od 90 do 95%. Po oznaczeniu tej temperatury nie przelewamy cieczy do E_2 jak poprzednio, lecz wstawiamy naczynie E_1 do kriostatu o niskiej temperaturze i prowadzimy dalej wymrażanie cieczy tak, aby jej pozostało nie mniej aniżeli 5% i nie więcej aniżeli 10%. Po osiągnięciu tego stopnia zestalenia substancji przelewamy całą zawartość cieczy do

zbiornika E_2. Następnie ogrzewamy zbiornik E_1 tak, aby roztopić całkowicie ciecz. Najwyżej można tu zostawić niewielką liczbę kryształków, aby ułatwić tworzenie cylindra fazy stałej. Obecnie tworzymy ponownie cienki cylinderek fazy stałej, następnie wytwarzamy, jak zazwyczaj, warstewkę fazy ciekłej L, jak pokazano na rys. 1, i znów oznaczamy temperaturę równowagi T_2. Po odczytaniu temperatury wymrażamy znowu do 90 lub 95% cieczy i przelewamy to co pozostało niewymrożone do zbiornika E_2. Powtarzamy tę operację kilka razy jeszcze tak, aby ogółem wykonać 8 lub 9 takich operacji.

Bezpośrednie doświadczenia z zanieczyszczeniami zabarwionymi wykazały, że po czwartej krystalizacji cząstkowej faza stała nie zawiera już zanieczyszczeń. Jednakże pewna ilość tych zanieczyszczeń pozostaje jeszcze na ściankach naczynia oraz na powierzchni kryształów. Aby je całkowicie usunąć, potrzeba jeszcze czterech krystalizacji. Substancja pozostająca w E_1 staje się wówczas zupełnie bez-



Rys. 5. Krzywa wzrostu temperatur krzepnięcia paraksylenu otrzymana w wyniku kolejnych cząstkowych krystalizacji wykonanych w kriometrze.
Curve Showing the Increase in the Freezing Temperature of the p. Xylene after Several Successive Crystallization in the Differential Cryometer.

barwną. Tak jest w przypadku, gdy faza stała może być otrzymana w stanie czystym. Najczęściej jednak zanieczyszczenia towarzyszące substancji oczyszczanej nie są tak łatwe do usunięcia i nawet po 8 lub 9-ciu krystalizacjach drobne ilości zanieczyszczeń wciąż pozostają w fazie stałej i ciekłej. W zależności od tego lub owego zachowania się substancji badanej otrzymujemy bądź to ciecz w stanie wysokiego stopnia czystości, bądź też względnie czystą. Zadecydować też mamy obecnie, czy należy ciecz tak oczyszczoną zatopić w naczyniu kriometrycznym, i posługiwać się nią jako wzorcem kriometrycznym, czy też ciecz nie nadaje się do przechowywania, gdyż nie została otrzymana w stopniu pożądanej czystości.

Należy zaznaczyć, że w przypadku paraksylenu (preparat Eastmanna), powiodło się otrzymać substancję tak czystą, że dalsze krystalizacje nie wykazywały żadnych przyrostów temperatury odczytywanej z dokładnością 0.01° C. Na rys. 5 podana jest krzywa zmian

temperatur krzepnięcia substancji w miarę wzrastającej liczby cz - stkowych krystalizacji. Przypuszczać należy, że po czwartej krystalizacji próbka nie zawierała więcej aniżeli 0.015—0.017% zanieczyszczeń. Termometr nie był dostatecznie czuły, aby mógł ujawnić lepsze wyniki po dalszych krystalizacjach. Dlatego też dalsze oczyszczanie substancji zostało zaniechane.

Warszawa. Marzec 1947.

SUMMARY.

1. A static method of measuring the solid-liquid phase equilibrium temperature has been described.

2. The differential cryometer and the divices for dehydration and degasification of the sample has been described. The sealing under vacuum of large tubes has been shown.

3. The application of the differential cryometer for establishing the (L, T) curve where T is the equilibrium temperature and L the percentage of the unfrozen liquid has been described and one example given.

4. It has been shown that the apparatus may be used also for purification of the sample by repeated fractional crystallization in the cryometer. If the solid phase is pure, four or five crystallization suffice in order to get a fairly pure substance. An example of that application was given.

PRZYPISY.

1) Świętosławski, W., J. Phys. Chem., 47, 590 (1943). 2) Aston, J. G., Willihnzanz, E., Messerly, G. H., J. Amer. Chem. Soc., 57, 1642 (1935) and the Note presented before the Detroit Convention of the Amer. Chem. Soc., in 1946. 3) Schwab, F. W., Wichers, E., J. Res. Nat. Bur. Standards 33, 121, 253 (1944), ibid. 34, 333 (1945). 4) Mair, J., Glasgow, A. H., Rossini, F. D., J. Res. Nat. Bur. Standards 27, 606 (1941). 5) White, J. P., Leslie, R. T., J. Amer. Chem. Soc. 15, 211 (1917). 6) Richards, T. W., Carver, E. K., Scumb, W. C., J. Amer. Chem. Soc. 41, 2019 (1919). 7) Świętosławski, W., „Ebulliometric Measurements", Reinhold Publ. Corp. New York (1945), §§ 28 i 30. 8) Bauer, N., Rozdziały o pomiarach gęstości i współczynników załamania światła, str. 74 i 663, „Physical Methods of Organic Chemistry" Interscience Publishers, New York, (1945).

WITOLD TOMASSI

WPŁYW CIŚNIENIA NA STĘŻENIE AZEOTROPOWE MIESZANIN BENZEN—ALKOHOL ETYLOWY I DWUSIARCZEK WĘGLA—ACETON*).

The Influence of the Pressure on Azeotropic Concentration of Mixtures Benzene — Ethanol and of Acetone-Carbon Disulfide.

(Otrzymano dn. 14. IV. 1947).

Badania składu mieszaniny azeotropowej jako funkcji ciśnienia pary nasyconej prowadzone były w dosyć wąskim obszarze ciśnień. W dziedzinie układu benzen-alkohol etylowy ogłoszone zostały prace: Świętosławskiego i Kopczyńskiego[1]), którzy oznaczyli przesunięcia w składzie punktu azeotropowego w granicach ciśnień 760—1743 mm Hg, posługując się pyreksowymi ebuliometrami różnicowymi; Świętosławski[2]) podał opis aparatury umożliwiającej podobne badania pod wyższymi ciśnieniami; Zmaczyński[3]) wykonał na niej oznaczenia stężeń azeotropowych, dochodząc do temperatury wrzenia pod ciśnieniem ok. 8 kg/cm²; Świętosławski i Karpiński[4]) studiowali układ benzen — alkohol etylowy — woda, badając również wszystkie trzy układy dwuskładnikowe. Autorowie posługiwali się stalową kolumną destylacyjną. W układzie benzen — alkohol etylowy oznaczono skład azeotropu dla ok. 19 kg/cm²; Keussler[5]) oznaczył skład interesującego nas azeotropu pod ciśnieniem ok. 11 kg/cm².

Jednym z celów pracy niniejszej było oznaczenie składu mieszanin azeotropowych układu benzen-alkohol etylowy pod ciśnieniami prężności par nasyconych od ciśnienia normalnego do krytycznego danej mieszaniny. Aby cel ten osiągnąć, poza badaniem azeotropii, należało jeszcze uzyskać dane o ciśnieniach i temperaturach krytycznych mieszanin omawianego układu.

Krzywa krytyczna (temperatur) została wyznaczona w trakcie pracy, krzywą ciśnień krytycznych zaczerpnięto z pracy Świętosławskiego i Chojnackiego[6]).

Identyczny cel został postawiony badaniom nad układem aceton-dwusiarczek węgla. Z pracy J. Zawidzkiego[7]) zaczerp-

*) Praca niniejsza jest streszczeniem obszerniejszej pracy (W. Tomassi „O zależności stężenia azeotropowego od ciśnienia w obszarze ciśnień od normalnego do krytycznego włącznie", Warszawa 1939), której prawie cały nakład został zniszczony podczas działań wojennych 1939 r.

nięto dane o składzie azeotropu wrzącego pod ciśnieniem normalnym a z pracy Świętosławskiego i Pieszczka[8]) krzywą krytyczną tego układu. Opracowano zmiany stężeń mieszaniny azeotropowej wywołane podwyższeniem ciśnienia. Dla układu tego brak danych o ciśnieniach krytycznych.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.

Stosowane odczynniki zostały zbadane na czystość i ewentualnie oczyszczone przed właściwymi oznaczeniami. Użyto: benzen („Schering-Kahlbaum" pro analysi) V stop. czystości skali Świętosławskiego, alkohol etylowy (Państw. Monopol Spirytusowy) 99,8% C_2H_5OH reszta benzen, dwusiarczek węgla V stop. czyst. i aceton I stop. czystości.

a) *Badanie układu benzen — alkohol etylowy.*

Temperatury krytyczne mieszanin oznaczono metodą i w aparacie opisanymi we wspomnianej już pracy Świętosławskiego i Pieszczka[8]). Mierzono temperatury krytyczne względne, odniesione do temperatury krytycznej alkoholu etylowego przyjętej za równą 245° C lub benzenu przyjętej za równą 293,1° (otrzymano dla czystych składników 245° ± 0,4° i 293,1° ± 0,3°).

Otrzymane wyniki

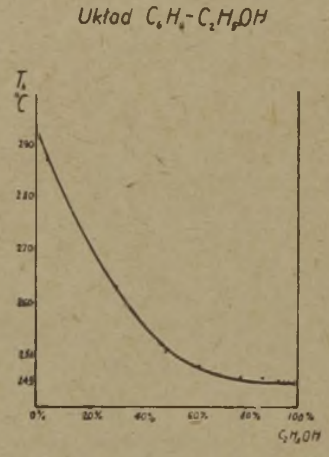
% wag. etanolu	Temp. kryt. °C	Stos. wzorzec
100	245 ± 0,4	—
98,4	245,3 ± 0,4	C_2H_5OH
96,47	245,1 ± 0,2	„
94,9	245,3	„
94,2	245,1 ± 0,2	„
93,35	245,2 ± 0,2	„
86,95	245,7 ± 0,3	„
79,59	245,8 ± 0,3	„
62,20	248,5 ± 0,3	„
49,30	251,8 ± 0,3	„
31,4	262,9	C_2H_5OH i C_6H_6
4,75	287,4 ± 0,3	C_6H_6
0	293,1 ± 0,3	—

Uzyskana krzywa krytyczna przedstawiona jest na rys. 1. Nie posiada ona minimum.

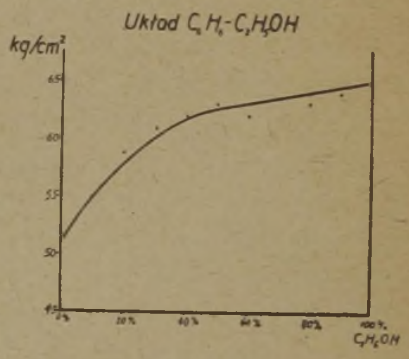
Dla pełnego scharakteryzowania stanu krytycznego cieczy w badanym układzie podaję oznaczenia ciśnień krytycznych przeprowadzone przez Świętosławskiego i Chojnackiego[6]).

% wag. C_2H_5OH	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0
ciśn. kryt. (kg/cm²)	65	64	63	62	62	63	62	61	59	55	51

Dokładność oznaczenia ±2kg/cm², dokładność względna większa, wobec porównawczego prowadzenia pomiaru w stosunku do ciśnie-



Rys. 1.



Rys. 2.

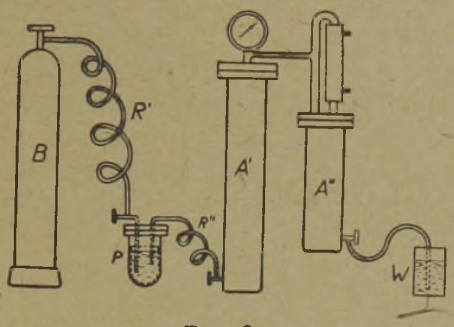
nia krytycznego etanolu, przyjętego za podstawę. Rys. 2 przedstawia powyższe wyniki graficznie.

Stężenia azeotropowe pod różnymi ciśnieniami oznaczałem, przeprowadzając szereg destylacji w aparacie szklanym, zamkniętym w stalowym autoklawie. Destylację prowadziłem w atmosferze azotu. Autoklaw był nabijany do potrzebnego ciśnienia, temperatury destylacji nie oznaczałem. Termopara wpuszczona w górną część deflegmatora wskazywała mi jedynie na przebieg procesów wewnątrz autoklawu i pozwalała regulować czas destylacji. Wskazania jej pod wyższymi ciśnieniami były nieregularne, temperatura odczytać się nie dawała.

Oznaczenia azeotropu dokonywane były w temperaturze wrzenia, odpowiadającej ciśnieniu odczytywanemu na manometrze autoklawu. Wychodziłem przy poszukiwaniu azeotropu z mieszanin bogatszych w jeden składnik niż mieszanina azeotropowa i destylując je zbliża-

łem się do punktu azeotropowego ze strony tego składnika, następnie biorąc za punkty wyjścia mieszanki bogatsze w drugi składnik dochodziłem do składu azeotropu z drugiej strony. Obydwa badane układy tworzą azeotropy dodatnie, toteż I-a frakcja otrzymana z destylacji była zawsze bardziej zbliżona do składu azeotropu niż mieszanina wyjściowa. Wpływ gazu obojętnego na prężność pary nasyconej, a więc i na skład mieszaniny azeotropowej nie powinien tu występować, gdyż dzięki ciągłemu przepływowi pary od buliera, na granicy faz ciecz — para nie ma gazu obojętnego.

Aparatura do tych pomiarów przedstawiona jest schematycznie na rys. 3.



Rys. 3.

Właściwy szklany aparat destylacyjny zamykany był w autoklawie „A".

Sprężony azot przechodził z butli (B na rys. 3) przez wąską rurkę miedzianą (R'), do stalowego autoklawu (P) służącego mi jako płóczka. Autoklaw ten o wysokości 65 cm (do pokrywy), średnicy wewnętrznej 73 mm, wykonany z rury bez szwu, wyłożony był wewnątrz szkłem. Pokrywę dociskało 8 śrub. Autoklaw poddany był próbie wodnej na 200 atm.

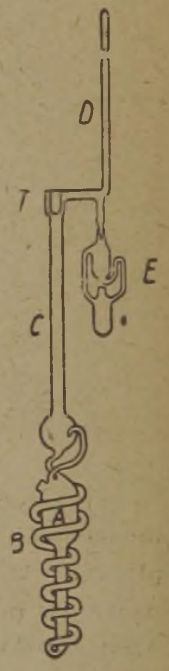
Azot z rurki miedzianej przechodził przez wentyl iglicowy do wnętrza autoklawu, rurką szklaną opuszczał się na dno, następnie przez warstwę roztworu pyrogallolu (dla absorbcji tlenu) wychodził do góry i na zewnątrz autoklawu do drugiej rurki miedzianej (R''), którą doprowadzany był do właściwego autoklawu destylacyjnego (A' i A'').

Ten ostatni składał się z dwóch rur, ze stali ciągliwej bez szwu, o średnicy wewnętrznej 75 mm, długości do pokryw 970 mm (A') i 640 mm (A''). Z zewnątrz był kadmowany. Pokrywę każdej z rur dociskało 8 śrub. Autoklaw podany był próbie wodnej na 350 atm.

Zarówno ten autoklaw, jak i poprzednio opisany, umocowany był w statywie. Do podnoszenia pokryw służyło specjalne urządzenie pozwalające podnosić je i opuszczać zupełnie pionowo po prowadnicach z żelaza teowego.

Z rurki (R'') przez wentyl iglicowy azot przedostawał się do dłuższej rury stalowej autoklawu. Służyła ona jako pewnego rodzaju manostat na wypadek drobnych nieszczelności oraz przy rozgrzewaniu się drugiej rury w czasie destylacji.

Również można wyzyskać przestrzeń pierwszej rury do osuszania azotu. Na jej pokrywie osadzony jest manometr na 150 kg/cm². Przez rurkę z pokrywy pierwszej rury azot przedostawał się przez pokrywkę do rury drugiej. Na pokrywie tej ostatniej ustawiona była metalowa chłodnica wodna, do której od środka wchodziła rura chłodnicza aparatu szklanego. Również przez pokrywę przechodziły odizolowane korki metalowe do doprowadzania prądu elektrycznego grzejnego oraz dla termopary. U dołu rury znajdował się wentyl wylotowy, również iglicowy. Przez niego i następnie przez zwykłą rurę kauczukową azot dostawał się do płóczki z wodą (W), służącą do kontroli przepływu gazu przy płókaniu i opróżnianiu aparatu. Szklany aparat destylacyjny zostanie opisany poniżej.



Rys. 4.

Ciepła potrzebnego do przedestylowania cieczy dostarczał grzejnik elektryczny aparatu destylacyjnego. Natężenie prądu elektrycznego (zmiennego) regulowane było opornikiem suwakowym, a kontrolowane za pomocą amperomierza na 10 A.

Termopara z drutów miedzianego i konstantanowego wpuszczana była do gniazdka w górnej części deflegmatora aparatu szklanego, następnie przeprowadzona przez pokrywę, a drugi zlutowany koniec zanurzano w czasie pomiaru do naczynia Dewara z wodą i lodem. W obwód termopary włączony był miliwoltomierz (Siemens & Halske Nr. 2149925) o skali na 17 MW, oporze 831 Ω.

Szklany aparat destylacyjny przedstawiony jest na rys. 4.

Zbiorniczek A znajduje się wewnątrz spiralnego buliera B. Zbiornik i bulier, po nawinięciu taśmy oporowej na spirali szklanej, obłożone zostały papką azbestową, która po wysuszeniu uczyniła jeden twardy blok z całej dolnej części aparatu. Nad zbiornikiem i bulierem ustawiony jest deflegmator C, następnie chłodnica D i od-

bieralniki E. Litera T wskazuje probówkę do umieszczenia termopary.

Ciecz w zbiorniczku niebyła w stanie wrzenia, ale w temperaturze dosyć bliskiej, gdyż strat cieplnych prawie nie było. Cała dolna część aparatu odsunięta od ścianek autoklawu, które działały wybitnie chłodząco. Ciecz w spirali przebywała krótko. Rozszerzenie górnej części zbiorniczka miało za zadanie skompensować rozszerzenie się termiczne cieczy w nim zawartej.

Wymiary aparatu: chłodnicy 41 cm, deflegmatora 25 cm, całego aparatu około 87 cm. Pojemność zbiornika, buliera i deflegmatora wynosiła 70 cm^3.

Ciecz automatycznie rozdzielała się na dwie frakcje, poza tym była jeszcze w bulierze pozostałość nieprzedestylowana. Do doświadczenia używano za każdym razem 23 cm^3 cieczy.

Po zamknięciu aparatu destylacyjnego w autoklawie powietrze było wypłókiwane azotem z butli (w zestawieniu wg. rys. 3). W ciągu paru minut płókałem autoklaw azotem, następnie nabijałem do 4—5 atm. nadciśnienia i znowu wypuszczałem azot. Dopiero po tych operacjach napełniałem autoklaw azotem do potrzebnego mi ciśnienia.

Usunięcie tlenu miało na celu względy bezpieczeństwa (obawa wybuchu) przy pracy z dwusiarczkiem węgla i jego mieszaninami w wysokich temperaturach oraz uniknięcie możliwych reakcyj badanych substancyj z udziałem tlenu pod wysokimi ciśnieniami w podwyższonej temperaturze.

Po osiągnięciu odpowiedniego ciśnienia w autoklawie, notowałem wychylenia miliwoltomierza połączonego z termoparą. Jeden koniec termopary znajdował się w próbówce z pyłem glinowym w górnej części deflegmatora, drugi w naczyniu Dewara z wilgotnym lodem na zewnątrz autoklawu. W obwód termopary włączony był wspomniany miliwoltomierz. Następnie puszczałem prąd przez elektryczny grzejnik aparatu destylacyjnego. Natężenie prądu powiększane było stopniowo skokami po 0,5 lub 1 A na dwie minuty.

Doświadczalnie oznaczałem minimalny amperaż potrzebny do przeprowadzenia destylacji pod danym ciśnieniem, po osiągnięciu go natężenie prądu było utrzymywane stałe aż do końca destylacji. Stalowy autoklaw, zamykający aparat destylacyjny, bardzo się rozgrzewał, bez studzenia osiągał temperaturę 80°—90°, to też w czasie destylacji był zawsze chłodzony wodą z lodem.

O początku destylacji i jej przebiegu wnioskowałem ze wskazań termopary. Początkowo wskazywana ilość miliwoltów rosła wolno,

gwałtowny skok w pewnym momencie wskazywał na dojście gorących par do górnej części deflegmatora, od tego momentu podtrzymywałem destylację przez okres czasu potrzebny do uzyskania odpowiednich ilości cieczy. Próbne destylacje przeprowadzane pod każdym z badanych ciśnień dawały mi materiał orientacyjny. Wszystkie destylacje wykonywałem szybko. Trwały one od kilku do kilkunastu minut; niezależało mi na otrzymaniu najlepszej deflegmacji, wystarczało tu raczej określenie kierunku przesunięcia się pierwszych frakcyj. Zdeflegmowanie cieczy wyjściowej nawet o ułamek procenta wskazywało dostatecznie na położenie szukanego azeotropu w stosunku do mieszaniny destylowanej.

Przedłużanie destylacji było szkodliwe ze względu na wyraźny rozkład substancyj, nawet tak trwałych, jak alkohol etylowy lub benzen, w warunkach destylacyj pod ciśnieniami od ok. 40 atm. wzwyż. Rozkład zaznaczał się zmianami zapachu, barwy i spółczynnika załamania światła. Chemicznym badaniom otrzymywanych substancyj nie poddawałem. Po ukończeniu destylacji (zawsze zostawiałem znaczną część cieczy nieprzedestylowanej) i wyłączeniu prądu czekałem ok. 1 godziny na ostygnięcie autoklawu i aparatu destylacyjnego, następnie po powolnym wypuszczeniu azotu otwierałem autoklaw, przelewałem ciecz z odbieralników i pozostałą w zbiorniczku do małych kolbek, poczem badałem skład otrzymanych mieszanek za pomocą refraktometru Pulfricha.

W czasie wszystkich oznaczeń kąta załamania światła danego układu substancyj utrzymywana była stała temperatura refraktometru a ciecz przed zbadaniem ogrzewałem wraz z kolbą również do temperatury zbliżonej do temperatury refraktometru.

Pomiary przeprowadzono dla ciśnień w granicach od 13 do 55 kg/cm².

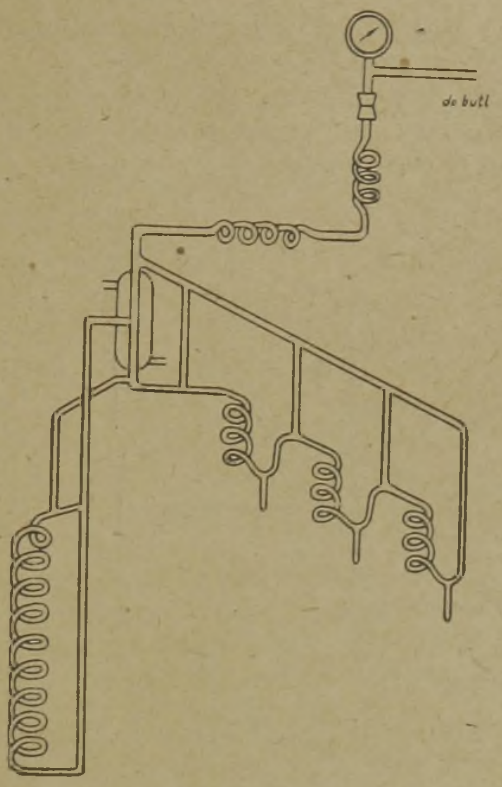
Uzyskane wyniki:

Ciśnienie pary nasyc. kg/cm²	13	23	33	42	55
% wag. C_2H_5OH w miesz. azeotr.	63,4	77,0	85,6	88,0	90,4

Błędy oznaczeń oceniam następująco: do 20 kg/cm² — dokładność składu ±1.5% w ok. 30 kg/cm² ±2,5%, 40 do 55 kg/cm² ±3,0% C_2H_5OH.

Dla skontrolowania uzyskanych wyników skonstruowano jeszcze inny przyrząd do przeprowadzenia destylacji. Schemat podaje rys. 5. Zasadniczo przyrząd ten odpowiada budowie szklanego przyrządu destylacyjnego, wprowadzanego do autoklawu. Głównym celem było uwidocznienie samego procesu destylacji. Aparat wykonano całkowicie z grubościennych odpornych na ciśnienie rurek pyrexowych.

Wewnętrzna średnica rurek szklanych 3 mm, zewnętrzna 6 mm. Spirala służy jako zbiornik, pionowa rurka obok spirali posiada nawinięty drut oporowy, jest bulierem, obydwie rurki prowadzące do chłodnicy spełniały rolę deflegmatorów. Przez chłodnicę przeciągano powietrze z pomocą pompy wodnej. Odbieralniki (małe spiralki) napełniały się pokolei. I frakcja zbierała się w najniższym. Ułożenie



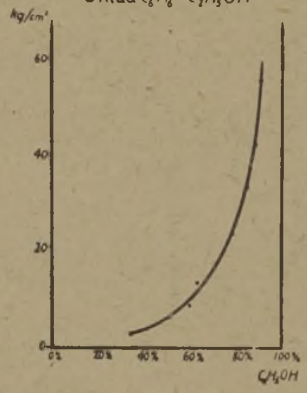
Rys. 5.

wzajemne odbieralników pomyślane zostało w ten sposób, że ciecz na zasadzie lewaru spływała z pierwszego odbieralnika, w pierwszej fazie destylacji, poprzez drugi do trzeciego. Później druga frakcja do drugiego, wreszcie po ponownym wypełnieniu pierwszego odbieralnika destylację przerywano. Pęcherze azotu odcinały poszczególne frakcje. Szereg rurek szklanych widocznych na rysunku przyrządu służyło do wyrównania ciśnień w poszczególnych częściach aparatu.

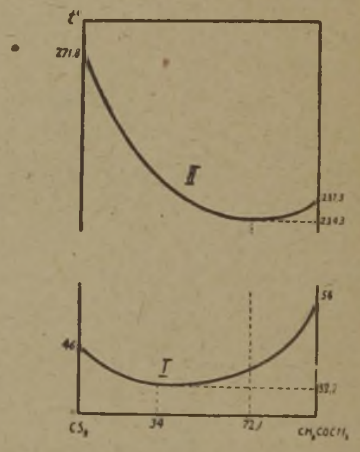
Aparat destylacyjny połączony był rurką idącą ponad chłodnicą poprzez łącznik stalowy z manometrem, z manostatem stalowym i butlą ze sprężonym azotem.

Wykonałem na tym aparacie, po przeprowadzeniu wstępnych prób na ciśnienie, kilka destylacyj mieszanin benzenu z alkoholem etylowym pod ciśnieniem ok. 40 atm. Wyniki destylacji otrzymałem zgodne z poprzednimi.

Deflegmacja, a więc i rozfrakcjonowanie otrzymano w ostatnim aparacie znacznie lepsze niż przy destylacjach w autoklawie. Poza tym można było bezpośrednio obserwować przebieg destylacji. Obserwator chroniony był siatką drucianą i grubą szybą szklaną. Podczas destylacji deflegmator zawierał bardzo dużo cieczy, przez



Rys. 6.



Rys. 7.

którą przedzierały się pęcherze pary, zmniejszające się w miarę posuwania się ku górze.

Rys. 6 podaje wykres składu puntku azeotropowego pod różnymi ciśnieniami pary nasyconej. Wykres obejmuje również punkty uzyskane przez Zmaczyńskiego[3]) i Keusslera[5]), dobrze zgadzające się swym położeniem z punktami oznaczonymi w pracy niniejszej.

Krzywa krytyczna powinna przeciąć się z linią zmian składu azeotropów dla ok. 91% C_2H_5OH.

b) *Badanie układu dwusiarczek węgla — aceton.*

Danych o ciśnieniach krytycznych tego układu nie posiadam. Krzywa krytyczna, przedstawiona na rys. 7, zaczerpnięta jest z pracy

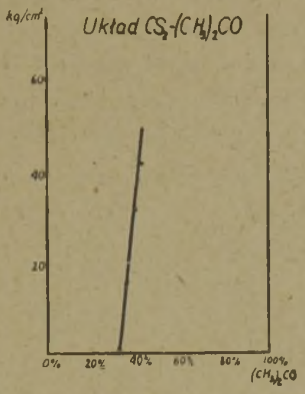
Świętosławskiego i Pieszczka[8]). Dolna część wykresu ilustruje temperatury wrzenia mieszanin pod ciśnieniem 1 atm.

Oznaczanie składu mieszanin azeotropowych, wrzących w coraz wyższych temperaturach, prowadzone było tak samo jak dla układu poprzedniego w tej samej aparaturze z autoklawami.

Uzyskane wyniki oznaczeń:

Ciśnienie pary nasyc. kg/cm²	16,5	32,5	42
% wag. $(CH_3)_2CO$	37,4	40,6	44,5

Rys. 8 przedstawia graficznie powyższe wyniki.



Rys. 8.

Destylacje pod ciśnieniem ok. 50 kg/cm² nie pozwoliły na wysunięcie jakichkolwiek wniosków wobec znacznego rozkładu substancyj.

Dokładność pomiarów oceniam: do ok. 20 kg/cm² ± 0,7% $(CH_3)_2CO$, pod ciśnieniem ok. 30 kg/cm² ±2,5%, pod ciśn. ok. 40 kg/cm² ±4%.

Z prostoliniowości zmian stężeń azeotropowych wnosić można, że jeżeli azeotropia występuje w pobliżu warunków krytycznych, to w każdym razie przecięcie linii stężeń azeotropowych nastąpi zdala od minimum krzywej krytycznej. Ewentualne przecięcie krzywej krytycznej z linią stężeń azeotropowych nastąpiłoby około 50% zawartości acetonu. W razie zaniku azeotropii poniżej warunków krytycznych, co wydaje się jednak na podstawie moich obserwacji wątpliwe, nie wystąpiłby w tym układzie zanik azeotropii przez zbliżanie się stężenia azeotropowego do któregoś ze składników.

Streszczenie.

1. Wyznaczono krzywą krytyczną dla układu dwuskładnikowego benzen—etanol.
2. Opracowano metody destylacji pod wysokimi cisnieniami i zbadano działanie szeregu przyrządów umożliwiających wykonanie takiej destylacji.
3. Wyznaczono krzywe wyrażające zależność stężeń azeotropowych od ciśnienia dla układów benzen-etanol i aceton-dwusiarczek węgla w obszarze ciśnień od atmosferycznego do krytycznego włącznie.
4. Stwierdzono że dla mieszanin benzeno-etanolowych stężenie azeotropowe zmienia się od C = 32% C_2H_5OH dla p = 1 kg/cm² do C = 90% C_2H_5OH dla p = 55 kg/cm². Krzywa wyrażająca zależność temperatury krytycznej od stężenia (pod różnymi ciśnieniami krytycznymi) nie posiada minimum.
5. Stwierdzono, że stężenie azeotropowe mieszanin aceton dwusiarczek węgla zmienia się w granicach C = 34% $(CH_3)_2CO$ dla p = 1 kg/cm² do C = 44% $(CH_3)_2CO$ dla p = 42 kg/cm². Krzywa wyrażająca zależność temperatury krytycznej od stężenia (krzywa krytyczna) posiada wyraźne minimum.

Zakład Chemii Fizycznej
Politechniki Warszawskiej.

SUMMARY.

1. The concentration — critical temperature curve for benzene-ethanol system has been established.

2. A high pressure distillation method has been elaborated and several apparatus for carrying out such a distillation have been examined.

3. A series of azeotropic concentration — pressure curves in the range from atmospheric to the critical pressures have been established for mixtures of benzene with ethanol and for acetone and carbon disulfide.

4. The azeotropic concentration of ethanol in mixtures with benzene underwent changes from 32 percent for p = 1 kg/cm² to 90 percent for p = 55 kg/cm². None of the curves has shown the existance of a minimum.

5. The azeotropic concentration of acetone changed from 34 percent for p = 1 kg/cm² to 44 percent for p = 42 kg/cm². The concentration — critical temperature curve had a distinctly pronounced minimum.

PRZYPISY.

1) W. Świętosławski i R. Kopczyński, Roczniki Chem. 11 440 (1931). 2) W. Świętosławski, Roczniki Chem. 9 266 (1929). 3) A. Zmaczyński, Roczniki Chem. 11 449 (1931). 4) W. Świętosławski i B. Karpiński, Compt. rend. 198 2166 (1934). 5) O. Keussler, Dissertation. Darmstadt (1925). 6) W. Świętosławski i Chojnacki. Praca wykonana w r. 1939 w Zakł. Chemii Fiz. P. W., nieogłoszona drukiem, rękopis uległ zniszczeniu. Ocalały tylko ostateczne wyniki liczbowe, wynotowane przez autora niniejszej pracy. 7) J. Zawidzki, Z physik. Chem. 35 129 (1900). 8) W. Świętosławski i S. Pieszczek, Roczniki Chem. 17 209 (1937).

TADEUSZ URBAŃSKI

O WPŁYWIE PROMIENI POZAFIOLETOWYCH NA SUBSTANCJE WYBUCHOWE. II.

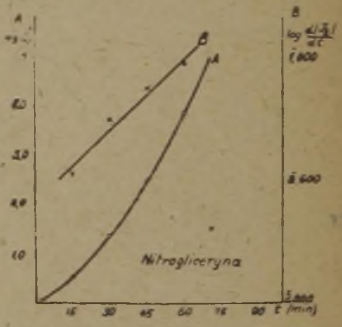
On the Action of Ultraviolet Light on Explosives, Part II.

(Otrzymano dn. 5. III. 1947).

W pracy[1]) ogłoszonej w r. 1938, opisującej pierwsze wyniki pomiarów nad fotochemicznym rozkładem nitrogliceryny, pentrytu i innych związków wybuchowych organicznych, podałem wspólnie z Malendowiczem, a następnie, w 1939 r. i Dybowiczem[2]), iż rozkład ten odbywa się z szybkością prawie równomierną. Głębsza analiza jednak wykazuje, że reakcje te posiadają pewne przyśpieszenie szybkości. Najwyraźniej przyśpieszenie występuje w przypadku nitrogliceryny, której rozkład można wyrazić równaniem szybkości reakcji rozkładowej typu $w = Ae^{\varphi}$, gdzie w oznacza szybkość reakcji, A i φ — pewne stałe, a t — czas dokonania obserwacji.

Przykładem powyższego mogą posłużyć wartości mgr jodu, wydzielonego w czasie miareczkowego oznaczania tlenków azotu, wyzwolonych podczas rozkładu nitrogliceryny. Podane są one w poniższym zestawieniu:

t	mgr J	$\frac{d(J)}{dt}$
15	0.506	0,03373
30	1.346	0,0560
45	2.457	0,0740
60	3.860	0,0935



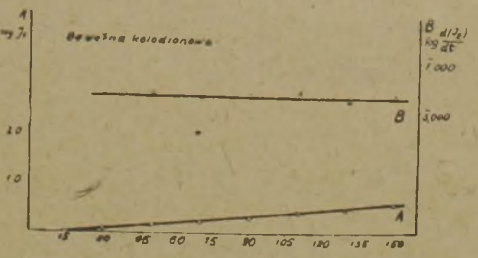
Rys. 1.

Wyniki te, ujęte w postaci wykresu, przedstawia na rys. 1 krzywa A. Natomiast prosta B wyraża $\log \frac{d(J)}{dt}$, wyznaczony z powyższego zestawienia. Jego zmianę można wyrazić równaniem przybliżonym:

$$\log \frac{dw}{dt} = \log \frac{d(J)}{dt} = 0{,}00783 \cdot t + 2{,}5$$

W przypadku rozpadu bawełny kolodionowej, z pomiarów kolorymetrycznych otrzymaliśmy wartości:

t min	absorpcja w mgr J	$\frac{d(J)}{dt}$
0—15	0	—
30	0,057	0.0038
50	0.160	0.00515
70	0,223	0.00315
90	0,315	0.00460
110	0,442	0.00635
130	0,501	0.00295
150	0,605	0.00520



Rys. 2.

Wykres, przedstawiający te zmiany (rys. 2, krzywa *A*), podaje również logarytm zmiany szybkości (krzywa *B*). Tutaj log w można wyrazić z dostatecznie dużą dokładnością równaniem $\log \frac{d(J)}{dt} \cong$ const., co świadczyłoby o równomiernej w przybliżeniu szybkości rozkładu bawełny kolodionowej według równania

$$w = \frac{dx}{dt} = k.$$

Pentryt, nitromannit, bawełna strzelnicza, nitroerytryt, heksogen rozkładają się według równania wykładniczego, lecz spółczynniki potęgowe ich równań posiadają wartości bardzo małe. Wyznaczenie ich wymaga dalszych pomiarów, które będą wykonane.

Streszczenie.

W pracy niniejszej autor wprowadził pewne uzupełnienia i poprawki do konkluzji, dokonanych poprzednio w latach 1938—9. Przede wszystkim należy przeredagować spostrzeżenie 1), którego nowe poprawione brzmienie podaję niżej:

Rozkład badanych substancji wybuchowych (nitrogliceryny, nitroerytrytu, nitromannitu, nitrocelulozy, nitropentaerytrytu, heksogenu, prochu bezdymnego nitrocelulozowego i nitroglicerynowego) pod wpływem promieni lampy kwarcowej mierzony ilością wydzielających się produktów, mających własności utleniające jodek potasu, przebiega w ten sposób, że ilość wydzielonego jodu w jednostkę czasu zwiększa się zlekka z biegiem czasu.

Podobną zależność znaleziono w przypadku badania produktów rozkładu odczynnikiem Griessa: ilość wytworzonego KNO_2 (z KOH i gazowych produktów rozkładu) w jednostkę czasu wzrasta w miarę postępu rozkładu.

Zależność można wyrazić równaniem wykładniczym $w = Ae^{\varphi t}$, gdzie w = szybkość reakcji, A i φ pewne stałe, a t = czas.

Pozostałe wnioski z prac przedwojennych pozostają bez zmian.

Zakład Technologii Organicznej II
Politechniki Warszawskiej.

SUMMARY.

The author of the present paper together with his colleagues has previously published two series of experiments [1] [2] on the influence on some explosives of the irradiation by ultraviolet light.

The following were the substances subjected to irradiation: nitroglycerine, erythritol tetranitate, mannitol hexanitrate, pentaerythritol tetranitrate, gun-cotton (13,3% N), collodion-cotton (11,9%), cyclonite and also nitrocellulose powder with diphenylamine and ballistite with centralite.

The substance to be examined was placed in a quartz container, which was immerged in a water-thermostat. The container was subjected to the irradiation of a mercury-arc lamp (Hanau-system) at a distance of 8 cm. A cooling device was placed between the lamp and the container to maintain a temperature $28^\circ \pm 0{,}5^\circ$ in the substance under examination. The intensity of the irradiation was constant. It was controlled by means of a selenium photocell.

Air, free from CO_2, was sucked through the quartz-container to remove the products of decomposition of the explosive and then passed through a solution of potassium iodide and starch. The intensity of the blue colour was measured directly by means of Lange colorimeter with a selenium photo-cell. The results were also controlled by titration with $Na_2S_2O_3$ or As_2O_3.

In another series of experiments the air was introduced to the solution of Griess reagent and KOH. The intensity of the colour developed was also measured in the colorimeter.

A series of „blind" experiments was also made without any explosive in the quartz-vessel. The quantity of iodine liberated by pure air in those condistions was quite negligible.

From the whole series of experiments the following conclusions were drawn:

The rate of decomposition — w can be expressed by means of an tity of products of decomposition capable of oxidising potassium iodide increases slightly with time.

A similar conclusion can be drawn from the action of decomposition-products on Griess-reagent: the quantity of KNO_2 formed per unit of time is increasing in the course of decomposition.

The rate of decomposition can be expressed by means of an exponential equation:

$w = A\, e^{\varphi t}$ — where A and φ — constants, t — the time.

2) Among the esters of nitric acid pentaerythritol tetranitrate is most resistant against the action of ultraviolet light. Nitroglycerine is most sensitive among the esters examined.

3) Metylenetrinitramine (cyclonite, hexogene) shows only a change of colour (from white to yellow), but no volatile products of decomposition possessing oxidising properties were evolved.

4) A phenomenon of spontaneous decomposition of nitroglycerine after a short irradiation by ultra-violet light was also observed.

Thus, after 10 min. of irradiation a sample of nitroglycerine shaken with pure water ($p_H = 7.09$) gave $p_H = 6.24$. A sample of this nitroglycerine, taken:

4	hours	after	gave	p_H	= 5.96
24	,,	,,	,,	,,	= 5.70
48	,,	,,	,,	,,	= 5.32
72	,,	,,	,,	,,	= 5.44

This work was done in 1938—39. It could not be published then owing to the war-time conditions in Poland.

2-nd Laboratory of Organic Technology
Institute of Technology Warsaw.

PRZYPISY.

1) T. Urbański i Malendowicz. Roczniki Chem. 18, 856 (1938).
2) T. Urbański, Malendowicz et Dybowicz, Compt. rend. 209, 103 (1939).

JULIAN KAMECKI

ANALIZA KONDUKTOMETRYCZNA ZWIĄZKÓW TALAWYCH ZA POMOCĄ ROZTWORU CHLORKU POTASOWEGO.

Conductometric Analysis of Thallium Salt (thallous) with Chloride Solution.

(Otrzymano dn. 20. III. 1947).

Jeżeli roztwór soli talawej dostatecznie stężony zadajemy roztworem chlorku strąca się biały osad chlorku talawego TlCl [1]) [2]). Osad wykazuje względnie dużą rozpuszczalność (około 0,34 g TlCl w 100 cm^3 w 20° C) [3]) tak, że do oznaczeń na drodze analizy wagowej stosuje się raczej wytrącenie jodku talawego, znacznie mniej rozpuszczalnego [4]).

Również do analizy konduktometrycznej zastosowano, o ile mi wiadomo (literaturę po 1942 mogłem przejrzeć tylko bardzo niekompletnie), wytrącanie jonu talawego jako TlJ [5]) oraz jako chromianu talawego [6]).

Ustalenie czy i w jakich warunkach wytrącanie TlCl da się wykorzystać do celów analizy konduktometrycznej jest tematem niniejszej pracy.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.

Opis aparatury i metody pomiaru. Pomiary wykonałem zapomocą konduktometru, którego zasadę podali Jander i Schornstein [7]). Główną zaletą tego urządzenia jest zastosowanie zamiast używanej w klasycznej metodzie pomiaru przewodnictwa słuchawki, odpowiednio czułego (około 1.10^{-5} amp.) amperometru na prąd zmienny. Pomiary wykonuje się zapomocą prądu zmiennego z sieci oświetleniowej o częstości 50 okresów na sekundę. Niska częstość związana jest z niebezpieczeństwem występowania polaryzacji elektrod, z tego powodu elektrody naczyńka do miareczkowania konduktometrycznego były wyjątkowo duże i starannie pokryte czernią platynową. Ze względu na zamiar mierzenia roztworów o niewielkim przewodnictwie wybrałem naczyńko o niewielkiej pojemności oporowej. Pojemność oporowa wyznaczona przy pomocy 0,1 m KCl w temperaturze 20° C wyniosła 0,0818 Ω^{-1}.

Pojemność naczyńka wynosiła po napełnieniu do kreski 25 cm^3. Zawartość naczyńka była podczas pomiarów mieszana mieszadełkiem

elektrycznym, a naczyńko umieszczone w termostacie o temperaturze 20 ± 0,1° C.

Do analizy sporządziłem roztwór 0,1 m azotanu talawego. Stężenie zostało ustalone przez oznaczenie wagowe talu jako jodku talawego.

Roztwór chlorku potasowego został sporządzony z wysuszonego preparatu chlorku potasowego pro analysi firmy E. Merck przez odważenie.

WYNIKI POMIARÓW.

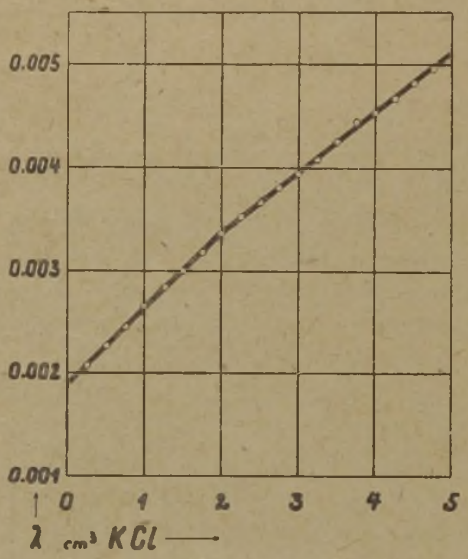
I. Miareczkowanie konduktometryczne azotanu talawego w roztworach wodnych.

a) Wykonałem najpierw miareczkowanie w roztworach wodnych silnie rozcieńczonych. W tym celu wprowadzałem do naczyńka elektrolitycznego po 2 cm^3 0,1 m $TlNO_3$ i rozcieńczałem do kreski czyli do 25 cm^3. Roztwór miareczkowany posiadał zatem stężenie 0,008 m. Roztwór ten miareczkowałem 0,1 m KCl. W ciągu całego miareczkowania osad się nie strącał, gdyż iloczyn rozpuszczalności chlorku talawego nie był przekroczony. Na krzywej miareczkowania występuje pomimo to jednak niewyraźne załamanie. Do celów analitycznych miareczkowanie przeprowadzone w tych warunkach nie nadaje się właśnie ze względu na trudność dokładnego odczytania załamania. Przykład tego rodzaju miareczkowania podaję w tablicy I i na rys. 1 wyrysowanym na podstawie tablicy.

Tablica I.

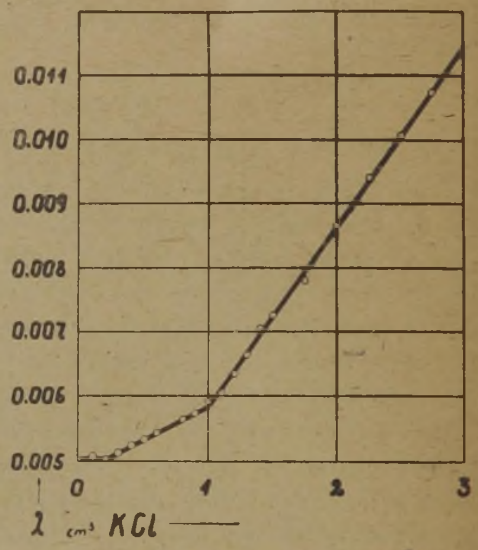
2 cm^3 0,1 m $TlNO_3$ rozcieńcz. wodą do 25 cm^3 i miareczkowane 0,1 mKCl			
cm^3 0,1 m KCl	Przewodnictwo właściwe w 20° C	cm^3 0,1 m KCl	Przewodnictwo właściwe w 20° C
0	0,00189	2,75	0,00380
0,25	0,00208	3	0,00394
0,50	0,00228	3,25	0,00408
0,75	0,00245	3,50	0,00425
1	0,00265	3,75	0,00444
1,25	0,00283	4	0,00453
1,50	0,00300	4,25	0,00468
1,75	0,00318	4,50	0,00481
2	0,00336	4,75	0,00496
2,25	0,00352	5	0,00507
2,50	0,00366		

b) Lepsze rezultaty uzyskujemy, jeżeli zastosujemy do oznaczania bardziej stężone roztwory. W miareczkowaniu, którego wyniki są zestawione w tablicy II i rys. 2, miareczkowano 10 cm^3 0,1 $TlNO_3$ rozcieńczone do 25 cm^3, roztworem 1,0 m KCl. Osad w tych warunkach wytrącał się już po dodaniu 0,2 cm^3 roztworu 1 mol KCl. Załamanie krzywej, a raczej punkt przecięcia się dwóch prostych, nastąpił po dodaniu 1 cm^3 1 mol. KCl zgodnie z przewidywaniami opartymi na równaniu:



Rys. 1. Miareczkowanie konduktometryczne 2 cm^3 0,1 m $TlNO_3$ za pomocą 0,1 m KCl w 20°C.

Conductometric titration of 2 cm^3 0,1 m $TlNO_3$ with 0,1 m KCl at 20°C.



Rys. 2. Miareczkowanie konduktometryczne 10 cm^3 0,1 m $TlNO_3$ roztworem 1,0 m KCl w 20° C.

Conductometric titration of 10 cm^3 0,1 m $TlNO_3$ with 1,0 m KCl at 20° C.

$$TlNO_3 + KCl \rightarrow TlCl + KNO_3 \text{ lub raczej } Tl^+ + Cl^- \rightleftarrows TlCl$$

Aż do załamania przewodnictwo roztworu (patrz rys. 2) wzrasta w miarę dodawania KCl w niedużym stopniu, gdyż równocześnie wytrąca się TlCl, po wytrąceniu chlorku talawego następuje szybki wzrost przewodnictwa spowodowany dodawaniem chlorku potasowego.

II. Miareczkowanie azotanu talawego w alkoholu metylowym roztworem wodnym chlorku potasowego.

Tablica II.

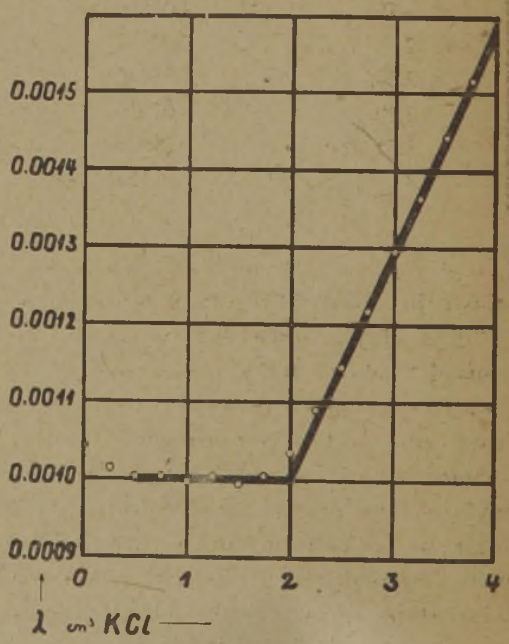
10 cm^3 0,1 m $TlNO_3$ rozcieńcz. wodą do 25 cm^3 i miareczkowane 1,0 m KCl		
cm^3 1,0 m KCl	Przewodnictwo właściwe w 20° C.	U w a g i
0	0,00503	
0,1	0,00508	
0,2	0,00501	Osad zaczyna powstawać.
0,3	0,00511	
0,4	0,00521	
0,5	0,00531	
0,6	0,00541	
0,8	0,00562	
0,9	0,00573	
1	0,00591	
1,1	0,00604	
1,2	0,00638	
1,3	0,00662	
1,4	0,00708	
1,5	0,00727	
1,75	0,00780	
2	0,00867	
2,25	0,00940	
2,40	0,01006	
2,75	0,01076	
3	0,01104	

Omówione w poprzednim ustępie wyniki wskazują, że miareczkowanie konduktometryczne związków talawych zapomocą roztworu chlorku daje zadawalające wyniki tylko w roztworach względnie stężonych (około 0,04 molarnych i wyżej). Przyczyną tego jest dosyć znaczna rozpuszczalność chlorku talawego we wodzie. Chlorek talawy jest natomiast znacznie mniej rozpuszczalny w rozczynnikach organicznych i między innymi w alkoholu metylowym. Z tego względu wykonałem próby miareczkowania azotanu talawego zadanego nadmiarem alkoholu metylowego. Miareczkowanie przeprowadziłem w ten sposób, że 2 cm^3 roztworu wodnego azotanu talawego 0,1 mol. wlewałem do naczyńka elektrolitycznego i rozcieńczałem alkoholem metylowym do kreski (do 25 cm^3). Następnie miareczkowałem wodnym roztworem 0,1 mol. KCl. W tych warunkach osad wytrącał się już po dodaniu pierwszej kropli roztworu chlorku potasu. Równo-

wagi ustalały się bardzo wolno i po każdorazowym dodaniu odczynnika należało odczekiwać parę minut na ustalenie się wartości przewodnictwa roztworu. Po całkowitym wytrąceniu jonu talawego

Tablica III.

2 cm^3 0,1 m $TlNO_3$ rozcieńcz. alkoholem metylowym do 25 cm^3 i miareczkowane 0,1 m KCl.			
cm^3 0,1 m KCl	Przewodnictwo właściwe w 20° C	cm^3 0,1 m KCl	Przewodnictwo właściwe w 20° C
0	0,001041	2,25	0,001091
0,25	0,001016	2,50	0,001148
0,50	0,001002	2,75	0,001228
0,75	0,001002	3	0,001296
1	0,000990	3,25	0,001366
1,25	0,001002	3,50	0,001446
1,50	0,000995	3,75	0,001518
1,75	0,001004	4	0,001597
2	0,001036		



Rys. 3. Miareczkowanie konduktometryczne 2 cm^3 0,1 m $TlNO_3$ (rozcieńczonego alkoholem metylowym do 25 cm^3) roztworem 0,1 m KCl.

Conductometric titration of 2 cm^3 0,1 m $TlNO_3$ (in CH_3OH) with 0,1 m KCl.

w postaci TlCl miareczkowanie można było przeprowadzać szybko. Aż do chwili zmiareczkowania przewodnictwo roztworu nie ulegało

poważniejszym zmianom. Po jego przekroczeniu następuje szybkie wzrastanie przewodnictwa spowodowane dodawaniem elektrolitu. W okolicy punktu zmiareczkowania występują odstępstwa od przewidywanego przebiegu krzywej miareczkowania, spowodowane prawdopodobnie opóźnionym ustalaniem się równowagi wytrącania TlCl. Punkt zmiareczkowania znajdziemy jednak łatwo na przecięciu prostych wyrysowanych na podstawie zmierzonych przewodnictw przed i po punkcie zmiareczkowania. Odpowiada on reakcji:

$$TlNO_3 + KCl \rightarrow TlCl + KNO_3 \text{ lub lepiej } Tl^+ + Cl^- \rightleftarrows TlCl$$

Błąd pomiaru nie przekracza ± 1%.

Przykład tego rodzaju miareczkowania przedstawia tablica III i rys. 3.

DYSKUSJA WYNIKÓW.

Miareczkowanie konduktometryczne azotanu talawego zapomocą roztworu chlorku potasowego daje zadawalające wyniki pod względem stechiometrycznym tylko w roztworach względnie stężonych (około 0,04 molowych i wyżej). Załamanie odpowiada reakcji $Tl^+ + Cl^- \rightarrow TlCl$.

W roztworach bardziej rozcieńczonych niż 0,01 mol. miareczkowanie daje wyniki niezadawalające z powodu rozpuszczalności TlCl (osad nie powstaje).

Jeżeli rozpuszczalność TlCl zmniejszymy przez znaczny nadmiar alkoholu metylowego, również i miareczkowanie w roztworze 0,008 molowym daje wyniki zadawalające.

Składam serdeczne podziękowanie p. prof. dr. Tadeuszowi Estreicherowi za użyczenie mi aparatury i umożliwienie wykonania pracy.

Zakład Chemii Fizycznej A. G.
i I. Zakład Chemiczny U. J.
Kraków, 1946.

SUMMARY.

A conductometric titration of thallium nitrate (thallous) with kalium chloride gives good results only in the case of rather concentrated solutions (about 0,04 m and more).

The reaction can to be express by the following scheme:

$$TlNO_3 + KCl = TlCl + KNO_3$$

or rather

$$Tl^+ + Cl^- \leftrightarrows TlCl$$

In the more diluted solutions the results are not satisfaying on account of relatively high solubility of thallous chloride.

When we reduce the solubility of thalous chloride by an excess of the methyl alcohol, a conductometric titration even in the 0,008 m solution gives the good results.

PRZYPISY.

1) Abbegg, Handbuch der anorg. Chemie, tom III. 1., 422 (1906). 2) Gmelins-Krauts, Handbuch der anorg. Chemie, tom IV. 1., 423 (1911). 3) J. W. Mellor, Inorganic and theoretical Chemistry, tom V, 439 (1924). 4) Treadwell, Analytical Chemistry, tom II, 8 wyd., 298 (1935). 5) Jander i Pfundt „Leitfähigkeitstitrat. und Leitfähigkeitsmess", Drezno 1934. 6) Rother, Z. angew. Chem., 43, 930 (1930). 7) Jander i Schornstein, Z. angew. Chem., 45, 701 (1932).

JULIAN KAMECKI

ANALIZA I LEPKOŚĆ ROZTWORÓW CZĘŚCIOWO ODBUDOWANEJ SKROBI ZIEMNIACZANEJ (PREPARATÓW MALTOZO-DEKSTRYNOWYCH).

Analysis and Viscosity of Partly Hydrolysed Potato Starch Solutions (Maltodextrin Preparations).

(Otrzymano dn. 29. IV. 1946).

W odżywianiu sztucznym oseska stosuje się między innymi preparaty maltozowe. Czysta maltoza jest jednak cukrem bardzo łatwo fermentującym w przewodzie pokarmowym i dlatego w stanie czystym nie nadaje się jako dodatek do mleka dla oseska. Natomiast mieszanina maltozy i dekstryny w stosunku 1 : 2 okazała się preparatem, który niemowlę znosi najlepiej ze wszystkich związków czy mieszanin węglowodanowych [1]).

Preparaty maltozo-dekstrynowe można otrzymać przez działanie amylazy (najczęściej diastazy zawartej w ekstrakcie słodowym) na kleik skrobiowy. Pod wpływem diastazy następuje upłynnienie skrobi i następnie jej zcukrzanie. Proces musi być kontrolowany i przerwany w odpowiednim momencie.

Metod oznaczania odbudowy skrobi jest wiele. Do szybkiej kontroli nadają się: 1. Reakcja jodowa, 2. Zdolność redukcyjna, i 3. Zmiany lepkości (wiskozy) kleiku, 4. Skręcenie płaszczyzny światła spolaryzowanego.

Reakcja jodowa polega na obserwacji zabarwienia jakie daje jod z kleikiem [2]), [3]), [4]), — jest reakcją jakościową i wymaga przed zastosowaniem oznaczeń ilościowych.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.

Celem pracy było zbadanie preparatów maltozo-dekstrynowych o różnym stopniu zcukrzenia wymienionymi metodami i ustalenie najbardziej odpowiedniej metody dla potrzeb laboratorium kontrolnego i analitycznego.

METODY POMIARÓW.

1. Zdolność redukcyjna kleików shydrolizowanej skrobi wobec takich odczynników jak odczynnik Fehlinga, roztwory jodu zależy od stopnia odbudowy skrobi. Im odbudowa silniejsza, tym zdolność redukcyjna większa. Wyniki mają zresztą znaczenie kon-

wencjonalne, zależą od metody i porównywać bezpośrednio można tylko wyniki uzyskane przy pomocy tej samej metody. Z metod częściej stosowanych należy wymienić metody podjodynowe [5], [6] i oparte na redukcji odczynnika Fehlinga [odmiany Bertranda [7], Fehlinga-Soxhletta [8]) i t. d.].

Metoda Fehlinga-Soxhletta nie jest metodą zbyt dokładną, lecz jest tania i prosta. Z tego powodu często stosuje się ją w kontroli fabrycznej. Pomiary zdolności redukcyjnej w tej pracy wykonałem za pomocą tej metody.

Sposób wykonania oznaczenia: 6 g preparatu maltozo-dekstrynowego rozpuszcza się w kolbce miarowej na 300 cm^3, dopełnia do kreski, miesza i przelewa do biurety na 50 cm^3 i miareczkuje tym roztworem wrzący roztwór Fehlinga uzyskany przez zlanie 25 cm^3 roztworu A i 25 cm^3 roztworu B.

Roztwór A. 69,28 g siarczanu miedzi krystalicznego rozpuszcza się w wodzie i dopełnia do 1 litra.

Roztwór B. 350 g soli Seignetta i 100 g NaOH rozpuszcza się w wodzie i dopełnia do 1 litra.

25 cm^3 roztworu A odpowiada 0,3875 g bezwodnej maltozy.

Koniec miareczkowania ustala się próbą kroplową. Po dodaniu roztworu badanego i wymieszaniu pobiera się kroplę roztworu i przenosi na bibułę nasyconą roztworem: 2 cm^3 stęż. kwasu octowego i ½ cm^3 żelazocyjanku potasowego. Jeżeli nie wystąpi czerwono-brunatne zabarwienie, to miareczkowanie uważamy za skończone. Wynik w procentach „maltozy" oblicza się ze wzoru:

$$\frac{387{,}5 \cdot 5}{\text{liczba } cm^3 \text{ roztworu}} = \frac{1937{,}5}{\text{liczba } cm^3 \text{ roztworu}}$$

2. Skręcenie płaszczyzny światła spolaryzowanego. Skrobia jak i produkty jej hydrolizy skręcają płaszczyznę światła spolaryzowanego na prawo. Własność ta, podobnie zresztą jak i inne ich własności zależą od ubiegłej historii preparatu i innych, trudnych czasem do uchwycenia czynników. Dlatego też różni autorzy podawali nie zawsze zgodne wartości dla jednakowo pozornie określanych preparatów. Szczegółowe zestawienie wyników podaje Samec [9]).

Skręcanie płaszczyzny światła spolaryzowanego oznaczałem przy pomocy polarymetru firmy Hellige. Oznaczałem skręcanie roztworu 10 g preparatu bezwodnego w 100 cm^3 i przeliczałem na skręcalność właściwą dla światła sodowego.

3. Zmiany lepkości (wiskozy) kleiku. Lepkość kleików skrobiowych należy do najbardziej wrażliwych cech charakterystycznych kleików (Samec, l. c.). Zmiany lepkości podczas hydrolizy skrobi są zjawiskiem złożonym. Działanie na przykład diastazy, idzie według Chrząszcza [10]) w trzech kierunkach: upłynniającym, dekstrynującym i zcukrzającym. Lepkość kleiku skrobiowego jest

najbardziej wrażliwa na działanie upłynniające, lecz również działanie dekstrynujące i zcukrzające wywierają na nią wpływ. Przez pomiar lepkości możemy uchwycić tylko sumę wymienionych działań.

Do pomiarów lepkości stosuje się szereg metod i aparatów. Spomiędzy tych wyróżniają się wygodą w stosowaniu i dokładnością wiskozymetry Höpplera [11], [12]. Tego rodzaju wiskozymetry zostały również zastosowane z dobrymi wynikami do pomiarów kleików skrobiowych [13], [14].

Do pomiarów zastosowałem model B. Wszystkie roztwory sporządzałem w jeden i ten sam sposób: po uwzględnieniu wody zawartej w danym preparacie odważałem określoną i przeliczoną na bezwodny preparat, ilość substancji i rozpuszczałem w zimnej wodzie. Po 15 minutach wytrząsania na zimno, umieszczałem kolbkę na $^1/_2$ godziny w łaźni wodnej wrzącej, co pewien czas mięszając zawartość. Po szybkim ostudzeniu, dopełniałem do kreski i przeprowadzałem pomiar lepkości. W ten sposob zbadałem roztwory, które zawierały kolejno 5, 10, 20, 30 i 40 g bezwodnego preparatu w 100 cm³ roztworu.

Preparaty maltozo-skrobiowe zostały otrzymane ze skrobi kartoflanej ogrzewanej z ekstraktem słodowym na skalę fabryczną. Pomiary lepkości były wykonywane zaraz po sporządzeniu roztworów, celem uniknięcia wpływu starzenia się koloidalnych roztworów. Stałość temperatury uzyskiwano przy pomocy ultratermostatu Höpplera. Pomiar powtarzałem wielokrotnie i na ich podstawie obliczałem średnią.

WYNIKI POMIARÓW.

Wyniki pomiarów opisanymi metodami podaję w tablicy I. W tablicy tej są zestawione wyniki średnie dla trzech preparatów maltozo-dekstrynowych o różnym stopniu odbudowy. W kolumnie pierwszej są zestawione zawartości procentowe „maltozy" znalezione

Tablica I.

Zawartość „maltozy", skręcalność właściwa światła spolaryzowanego sodowego i lepkości roztworów maltozo-dekstryny o różnym stopniu odbudowy			
Zawartość „maltozy" w procentach znaleziona na drodze chem.	$[\alpha]_D$	Lepkość w jednostkach bezwzględnych (centipoise)	
		10 g w 100 cm³	40 g w 100 cm³
39	163°	1,74	12,5
36	167°	1.80	14,1
33	171°	1,93	19,2

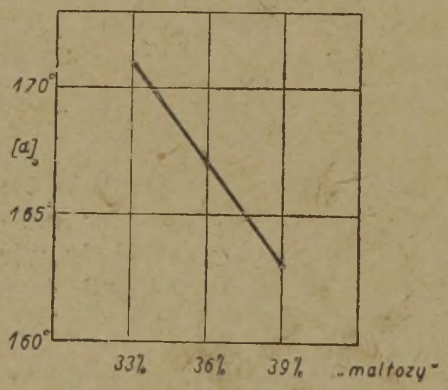
za pomocą opisanej metody chemicznej. W kolumnie 2 podaję skręcalność właściwą badanych preparatów dla światła sodowego. W kolumnie 3 zestawiłem wyniki pomiarów lepkości roztworów badanych preparatów. Pomiary dotyczą roztworów o stężeniu 10 g bezwodnego

Tablica II.

Lepkość (η) roztworów wzorcowego preparatu maltozo-dekstrynowego (33% „maltozy") w jednostkach bezwzględnych (centipoise) w zależności od koncentracji i temperatury

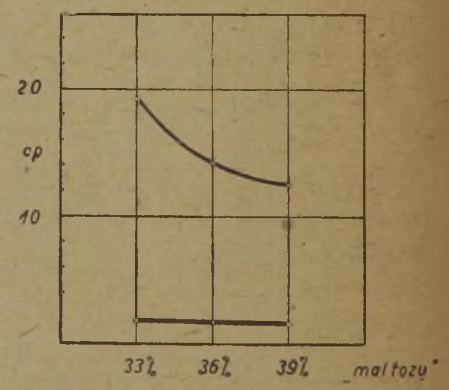
Temperatura w stopniach Celsiusa	Lepkość η				
	Koncentracja roztworów: ilość bezwodnej substancji w gramach w 100 cm³ roztworu				
	5	10	20	30	40
20	1,37	1,93	4,57	9,29	19,2
30	1,12	1,50	3,10	7,06	13,4
40	0,910	1,22	2,44	5,40	9,62
50	0,758	1,04	1,65	4,03	7,35

preparatu w 100 cm³ roztworu i zostały wykonane w temperaturze $20 \pm 0{,}01°$ C. Kolumna 4 zawiera wyniki podobnych pomiarów dla roztworów o stężeniu 40 g bezwodnej substancji w 100 cm³.



Rys. 1. Zależność skręcenia właściwego płaszczyzny światła spolaryzowanego od stopnia odbudowy skrobi ziemniaczanej (od procentu „maltozy").

The dependence of the rotation of the plane of polarisated light from the degree of rebuilding of the potato starch (from % of „maltose").



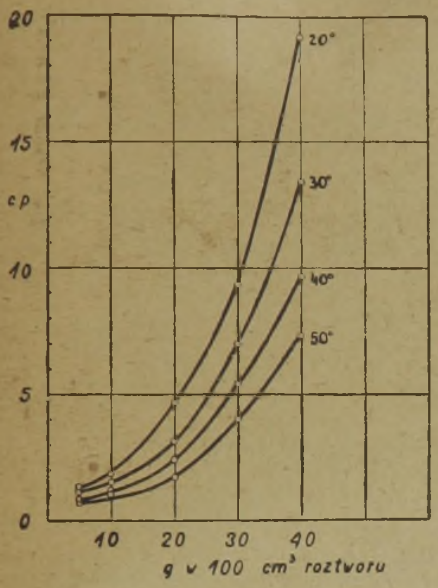
Rys. 2. Lepkość jako funkcja odbudowy skrobi ziemniaczanej.

Viscosity as the function of the degree of rebuilding of the potato starch.

W następnej tabeli II zestawiłem pomiary lepkości wykonane z jednym i tym samym preparatem wzorcowym (zawiera 33% „mal-

tozy" czyli odpowiada żądaniu, aby stosunek maltozy do dekstryn wyrażał się stosunkiem 1 : 2) w różnych koncentracjach i temperaturach.

Dla lepszego przeglądu uzyskanych wyników przedstawiłem je na wykresach. Rys. 1 obrazuje zależność skręcenia płaszczyzny światła spolaryzowanego od zawartości procentowej „maltozy" (stopnia



Rys. 3. Izotermy lepkości roztworów wzorcowego preparatu (33% „maltozy") w zależności od koncentracji roztworów.

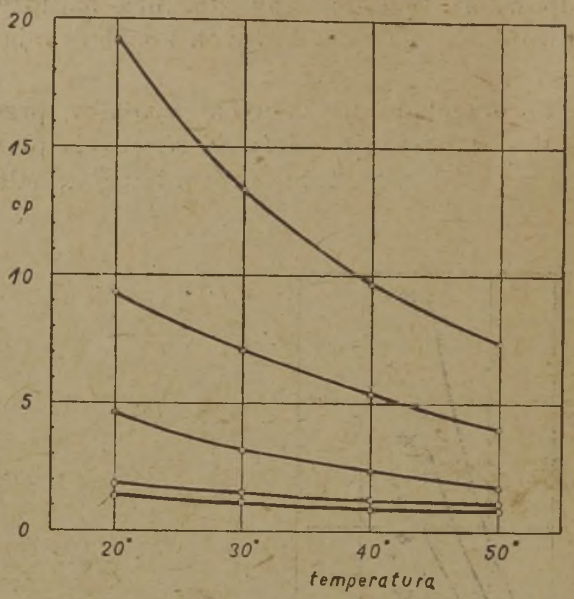
The isoterms of the viscosity of standard preparate (33% maltose) dependent from the concentration of solutions.

odbudowy) preparatów. Na rys. 2 mamy wykres zależności lepkości od stopnia odbudowy. Rysunki 3 i 4 odnoszą się do tabeli II. Na rys. 3 wyrysowane są izotermy lepkości jako funkcje koncentracji i na rys. 4 krzywe zależności lepkości roztworów o określonym stężeniu od temperatury.

Do charakterystyki roztworów stosuje się często [15]), [16]) lepkość względną

$$\eta_{\text{wzgl.}} = \frac{\text{lepkość roztworu w temperaturze } t}{\text{lepkość rozczynnika w temperaturze } t}$$

Silniejsze zmiany lepkości względnej w zależności od temperatury wskazują na zmiany stopnia asocjacji w roztworze. Z tych względów przeliczyłem lepkości bezwzględne tabeli II na lepkości względne i zestawiłem w tabeli III.



Rys. 4. Krzywe zależności lepkości roztworów o różnym stężeniu wzorcowego preparatu od temperatury.
The viscosity of the solutions of standard preparate dependent from the temperature.

Tablica III.

Lepkości względne (η wzgl.) roztworów wzorcowego preparatu maltozo-dekstrynowego (33% „maltozy") w zależności od koncentracji i temperatury.

Temperatura w stopniach Celsiusa	Lepkość względna η wzgl. Koncentracja roztworów: ilość gramów bezwodnego preparatu w 100 cm^3 roztworu.				
	5	10	20	30	40
20	1,36	1,92	4,55	9,24	19,10
30	1,40	1,87	3,86	8,81	16,73
40	1,38	1,86	4,72	8,23	14,57
50	1,38	1,89	3,01	7,34	13,39

DYSKUSJA WYNIKÓW.

Skręcenie płaszczyzny światła spolaryzowanego (tab. 1, rys. 1) leżało w obrębie podawanych w literaturze wartości (Samec, l. c.).

Między zdolnością redukcyjną a skręceniem płaszczyzny światła spolaryzowanego zbadanych w tej pracy preparatów istnieje prosta zależność: im zdolność redukcyjna (stopień odbudowy skrobi) większa tym skręcenie mniejsze (dla czystej skrobi skręcenie wynosi około +202°, dla maltozy +137°). W miarę hydrolizy skrobi i pojawienia się na jej miejsce desktryn i maltozy skręcenie maleje (w badanym, wąskim (!) zakresie zależność jest liniowa).

Roztwory skrobi i produktów jej hydrolizy wykazują, jeżeli chodzi o ich lepkość, niejednokrotnie swoiste zachowanie. Wynik pomiaru lepkości zależy między innymi i od ubiegłej historii roztworu. Wytrząsanie, mieszanie, powtórzenie pomiaru wprowadza zmiany w budowę układu, tak, że wynik pomiaru lepkości wypada różny w każdym pomiarze. Zjawisko to jest spowodowane swoistym ułożeniem się cząstek koloidu w rozpuszczalniku czyli określoną budową (strukturą) układu. Stąd nazwa lepkości strukturalnej. Wielokrotnie powtarzane pomiary roztworów badanych w tej pracy preparatów nie pozwoliły na pewne stwierdzenie tego zjawiska. Pozostaje to zapewne w związku ze stosunkowo silną odbudową (hydrolizą) tych preparatów. Wniosek ten potwierdza praca Komma i Martina (l. c., str. 22), którzy nie stwierdzili lepkości strukturalnej w roztworach silnie odbudowanych, rozpuszczalnych na zimno dekstryn, nawet przy stężeniach 50 do 60%.

Na rys. 3 izotermy lepkości posiadają kształt oczekiwany dla roztworów koloidalnych. W niskich temperaturach lepkość wzrasta szybko wraz z koncentracją. W temperaturach wyższych przyrost lepkości wraz ze wzrostem koncentracji staje się słabszy. Podobne zjawisko „mutatis mutandis" występuje dla zależności wiskozy roztworów od temperatury. Im stężenie wyższe tym wpływ temperatury silniejszy, niewątpliwie ze względu na rosnący wraz ze stężeniem wpływ równowag asocjacji i hydratacji cząstek koloidalnych.

Jeżeli chodzi o kontrolę odbudowy skrobi w ruchu, „na miejscu", to pozostaje jako wygodna i szybka tylko reakcja jodowa. Przy jej wykonaniu należy zwrócić uwagę na zachowanie możliwie jednakowych warunków, a więc: pobieranie odmierzonej ilości cieczy, oziębianie i dodawanie odmierzonej i jednakowej ilości roztworu jodu, zawsze o tej samej koncentracji. Zabarwienia nie można z góry podać i należy je ustalić w danych warunkach pracy po porównaniu z wynikami analiz ilościowych.

Z metod ilościowych pozostaje jako podstawowa metoda chemiczna (oznaczanie zdolności redukcyjnej), gdyż ona jedynie po-

zwala, przynajmniej w grubym przybliżeniu określić skład chemiczny preparatu. Skręcenie płaszczyzny światła spolaryzowanego wydaje się w opisanych warunkach metodą mniej czułą od innych. Najczulszą metodą natomiast jest pomiar zmian lepkości roztworów dosyć stężonych (przynajmniej 40 g w 100 cm^3).

Streszczenie.

1. Autor oznaczył zawartość „maltozy", skręcenie płaszczyzny światła spolaryzowanego i lepkość roztworów maltozo-dekstrynowych uzyskanych przez częściową odbudowę skrobi ziemniaczanej za pomocą diastazy i określił zależność skręcania i lepkości od stopnia hydrolizy.

2. Wykonał pomiary lepkości wzorcowego preparatu maltozo-dekstrynowego (33% „maltozy") w zależności od temperatury i koncentracji. Krzywe posiadały kształt charakterystyczny dla roztworów koloidalnych. Natomiast autor nie zdołał stwierdzić zjawisk lepkości strukturalnej, niewątpliwie z powodu zbyt daleko posuniętej hydrolizy badanych preparatów.

3. Na podstawie wyników autora, do badań stopnia odbudowy skrobi w ruchu fabrycznym „na miejscu" nadaje się tylko próba jodowa (przynajmniej z metod zbadanych w tej pracy). Najczulszą metodą ilościową okazało się mierzenie lepkości roztworu o stężeniu przynajmniej 40 g preparatu bezwodnego w 100 cm^3 roztworu.

Laboratorium analityczne firmy dr A. Wander S. A.
Kraków, 1943.

SUMMARY.

1. Rotation, viscosity and „maltose" content of maltose-dextrin solutions (obtained by hydrolysis of potato starch with diastase) have been measured. It was found that rotation and viscosity of the solutions decrease on degradation of starch.

2. A standarised maltose-dextrin preparation (33% of „maltose") has been examined in order to establish the dependence of its viscosity from temp. and concentration. The so called „structural viscosity" could not be detected. The character of the curves obtained agree with observations of other authors.

3. For control-tests „on the spot" the iodine reaction was found to be suitable. The determination of viscosity proved to be the most exact method. However, the solutions of hydrolised starch should be of sufficient concentration (at least 40 g in 100 cm^3 solution).

PRZYPISY.

1) Jasiński, „Choroby dzieci", tom 1, str. 29, 1936; 2) Samec, „Die neure Entwicklung der Kolloidchemie der Stärke, rok 1941, str. 145; 3) Samec, l. c., str. 163; 4) Effront, Z. angew. Chem., **43**, 1033 (1933). 5) Willstätter i Schudel, Ber., **51**, 780 (1918); 6) Auerbach i Bodländer, Z. angew. Chem., **36**, 602 (1923); 7) Bertrand, Bull. Soc. Chim. ind., **35**, 1258 (1906); 8) Soxhlet, Journ. prakt. Chem., **21**, 227 (1880); 9) Samec, „Kolloidchemie der Stärke", rok 1927; 10) Chrząszcz, Wschr. Brauerei, **36**, 538 (1913), cytowane za Samecem, l. c.; 11) Höppler, Chem. Ztg., **62**, (1933); 12) Höppler, Z. f. techn. Phys., str. 65 (1933); 13) Komm i Martin, Vorratspflege und Lebensmittelforschung, tom II, zeszyt II/12 (1939); 14) Höppler, Gelatine, Leim, Klebestoffe, Nr. 5/6, 1939; 15) E. Hatschek, „Viscosität der Flüssigkeiten", 1929; 16) H. Staudinger, Z. f. Elektrochem., **49**, 7 (1943).

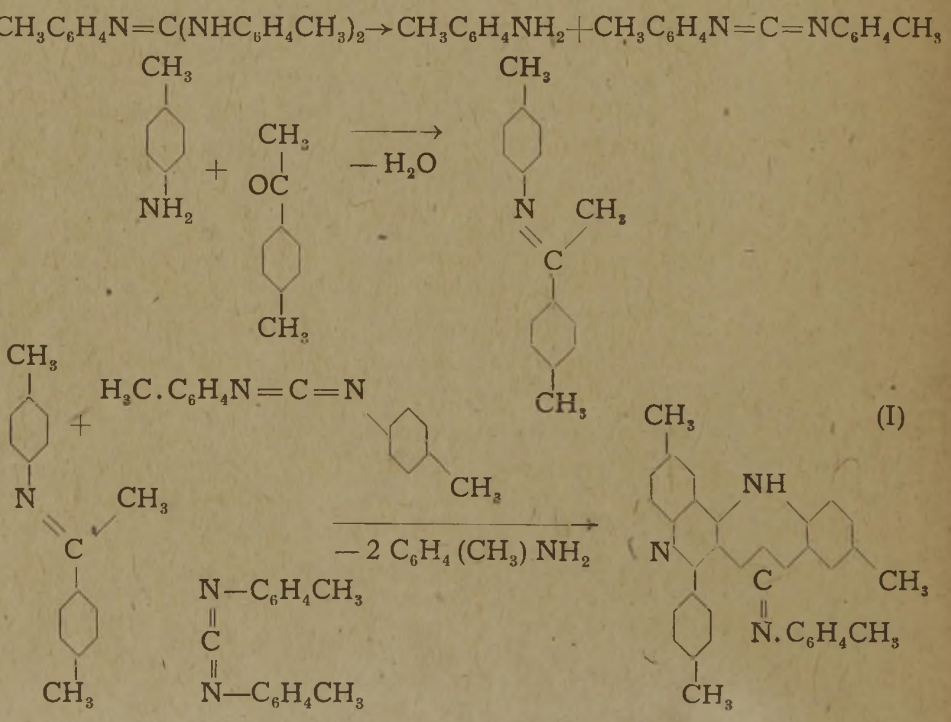
J. MOSZEW, W. ODZIŃSKA i B. SKOWROŃSKA

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

Nouvelle méthode de synthèse de composés du type de la quinoléino-quinoléine. II.

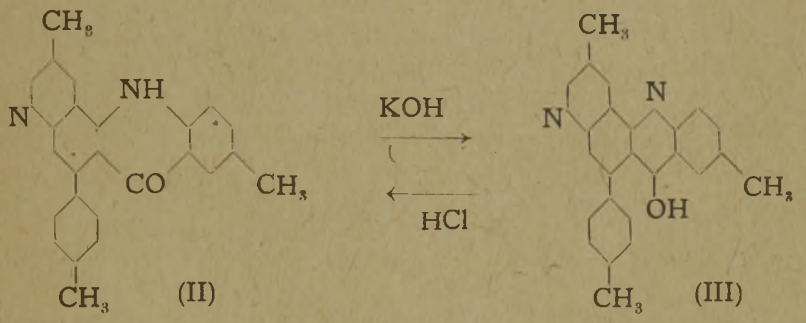
(Otrzymano dn. 27. XII. 1946).

W pracy poprzedniej [1]) opisano metodę syntezy połączeń o układzie drobinowym skondensowanym z 2 rdzeni chinolinowych, a tworzących się przez działanie na metylo-aryloketony związkami typu trójaryloguanidyny. Za tem, że metoda wspomniana ma znaczenie ogólne, przemawiają dalsze doświadczenia, w których studiowaliśmy kondensację p-metyloacetofenonu z trój-p-tolilo-guanidyną w temp. 210—300°. Produktem tej reakcji okazał się -p-tolil 2'-p-tolilo-6,6'-dwumetylo-3', 4', 2, 3-chinolino-chinolonu-4 (żółte płytki rombowe o t. t. 292—293°, I).



Połączenie to (I) poddane ogrzewaniu z kwasem solnym stęż. ulega hydrolizie połączonej z odszczepieniem *p*-toluidyny, przyczem wytwarza się 2'-*p* metylofenylo-6, 6'-dwumetylo-3', 4', 2, 3-chino-

lino-chinolon-4 (II, jasno żółte słupki o t. t. 381°). Produktem natomiast hydrolizy zachodzącej w środowisku alkoholowego roztworu ługu potasowego jest, obok odszczepiającej się *p*-toluidyny, inny związek tlenowy, izomeryczny z chinolonem, o charakterze pochodnej hydroksylowej, a mianowicie 2'-*p*-metylofenylo-6, 6'-dwumetylo-4-hydroksy-3', 4', 2, 3-chinolino-chinolina (III, żółtawe słupki o t. t. 308—309°). Oba te izomery II i III przekształcają się nawzajem w siebie, a w szczególności chinolon II w środowisku alkalicznem w hydroksyzwiązek III, ten zaś naodwrót w środowisku kwaśnem. Można je więc rozpatrywać jako odmiany desmotropowe, przypominające parę: antron i antranol.



Opisane wyżej połączenia I, II i III scharakteryzowaliśmy bliżej w postaci ich soli z kwasem pikrynowym i azotowym.

OPIS DOŚWIADCZEŃ.

Kondensacja *p*-metyloacetofenomu z trój-*p*-tolilo-guanidyną. *p*-Tolil 2'-*p*-tolilo-6, 6'-dwu metylo-3', 4', 2, 3-chinolino-chinolonu-4. (I).

10 g *p*-metyloacetofenonu i 25 g trój-*p*-tolilo-guanidyny ogrzewa się podnosząc od 200° temperaturę powoli tak, by ciecz utrzymywała się stale w lekkim wrzeniu. W tych warunkach osiąga się po 8—9 godzinach temp. 300°. Stop oziębiony zadaje się 50 cm³ octu lod. i ogrzewa przez chwilę do wrzenia, poczem, po oziębieniu odsącza się nierozpuszczalny w occie osad, suszy i przekrystalizowuje z małych ilości benzenu, toluenu lub też mieszaniny chloroformu i alkoholu (1:1). Pomarańczowo żółte płytki rombowe o t. t. 292—293°.

Analizy: 0,0183 g subst., 0,0569 g CO_2, 0,0099 g H_2O.
0,0184 g subst., 1,49 cm³ N (19°, 750 mm).
$C_{32}H_{27}N_3$. — Obl. C 84,72, H 6,00, N 9,27. — Znal. C 84,79, H 6,05, N 9,34.

Azotan, $C_{32}H_{27}N_3 . HNO_3$, tworzy się po zadaniu zawiesiny 0,3 g związku I 5 cm³ 20%-go kwasu azotowego. Zielonkawo żółte igły o t. t. 138° z rozkł.

Analiza: 0,0214 g subst., 2,16 cm³ N (25°, 746 mm).
$C_{37}H_{18}O_3N_4$. — Obl. N 10,85. — Znal. N 11,19.

Pikrynian, $C_{32}H_{27}N_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, wydziela się po zadaniu wrzącego roztworu benzenowego 1 g tolilu I wrzącym roztworem benzenowym 0,6 g kwasu pikrynowego. Krystalizuje z benzenu lub toluenu w postaci zielonawo żółtych igieł o t. t. 264° z rozkł.

Analiza: 0,0218 g subst., 2,36 cm³ N (21°, 741 mm).
$C_{38}H_{30}O_7N_6$. — Obl. N 12,31. — Znal. N 12,11.

Zmydlenie tolilu (I) za pomocą stęż. kwasu solnego.

2′-*p*-metylofenylo-6, 6′-dwumetylo-3′, 4′, 2, 3-chinolino-chinolon-4. (II).

1 g tolilu I zawieszone w 20 cm³ alkoholu zadaje się 2 cm³ stęż. kwasu solnego (c. wł. 1,19) i ogrzewa przez 4 godziny do wrzenia. Wydzielony brunatny osad rozciera się na moździerzu z roztworem sody, odsącza, przemywa na sączku wodą, suszy i krystalizuje z aniliny. Jasno żółte słupki o t. t. 381°.

Analizy: 0,0159 g subst., 0,0482 g CO_2, 0,0072 g H_2O.
0,0221 g subst., 1,53 cm³ N (21°, 754 mm).
$C_{25}H_{20}ON_2$. — Obl. C 82,38, H 5,53, N 7,69. — Znal. C 82,67, H 5,07, N 7,97.

Zmydlenie tolilu (I) za pomocą alkoholowego roztworu ługu potasowego pod ciśnieniem.

2′-*p*-metylofenylo-6, 6′-dwumetylo-4-hydroksy-3′, 4′, 2, 3-chinolino-chinolina. (III).

3 g tolilu I, 4 g wodorotlenku potasu i 30 cm³ alkoholu ogrzewa się przez 4 godziny w autoklawie w temp. 200°. Produkt reakcji zadaje się wodą, osad odsącza, suszy i krystalizuje z aniliny. Żółtawe słupki o t. t. 308—309°. Substancja rozpuszcza się bardzo trudno w alkoholu i eterze, łatwiej w ksylenie i kumolu, łatwo w kwasie octowym lod., przyczem roztwory te odznaczają się intensywną niebieską fluorescencją.

Analizy: 0,0153 g subst., 0,0460 g CO_2, 0,0080 g H_2O.
0,0191 g subst., 1,31 cm³ N (23°, 746 mm).
$C_{25}H_{20}ON_2$. — Obl. C 82,38, H 5,53, N 7,69. — Znal. C 82,03, H 5,85, N 7,64.

Pikrynian, $C_{25}H_{20}ON_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, tworzy się po zmieszaniu nasyconych na gorąco roztworów 0,5 g związku III i 0,3 g kwasu pikrynowego w kumolu. Pomarańczowo żółte płytki rombowe o t. t. 253° z rozkł.

Analiza: 0,0147 g subst., 1,58 cm³ N (23°, 745 mm).
$C_{31}H_{23}O_8N_5$. — Obl. N 11,80. — Znal. N 11,99.

Kraków.
II Zakład Chemiczny U. J.

RÉSUMÉ.

En appliquant la méthode générale de synthèse de composés du type de la quinoléino-quinoléine (publiée tout recemment Roczniki Chemii, **21**, 46 (1947) par l'action du p-méthyl-acétophénone sur la tri-*p*-tolyl-guanidine les auteurs ont obtenu un composé à la formule: *p*-tolile de la 2-*p*-méthylphényl-6, 6'-diméthyl-3', 4', 2, 3-quinoléino-quinolone-4 (I, F. 292—293°). Ce composé hydrolysé par l'action de l'acide chlorhydrique concentré à chaud ou de la solution alcoolique d'hydroxyde de potassium (sous pression, à 200°) donne deux produits isomères: la 2'-*p*-méthylphényl-6, 6'-diméthyl-3', 4', 2, 3-quinoléino-quinolone-4 (II, F. 381°)et la 2'-méthylphényl-4-hydroxy-6, 6'-diméthyl-3', 4', 2, 3-quinoléino-quinoléine (III, F. 308—309°).

On a étudié en outre les dérivés du caractère des sels.

PRZYPISY.

1) J. Moszew, Roczniki Chem. **21**, 46 (1947).

J. MOSZEW, J. GOŁĄB i W. WAHN.

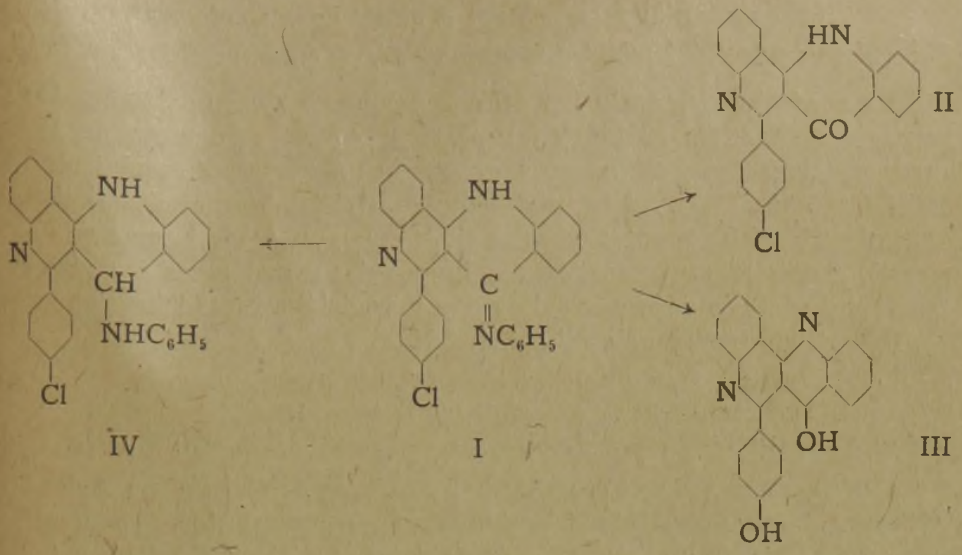
STUDIA NAD PRZEMIANAMI POŁĄCZEŃ GRUPY CHINOLINO-CHINOLINY. I.

Etudes des transformations de composés du type de la quinoléino-quinoléine. I

(Otrzymano dn. 27. XII. 1946).

Tworzące się w reakcji między metylo-aryloketonami a pochodnymi trójaryloguanidyny połączenia [1]) o skondensowanych 2 pierścieniach chinolinowych wykazują dużą skłonność do przemian. Przede wszystkim jako związki o charakterze anilów (zasad Schiffa) ulegają one łatwo hydrolizie, połączonej z odszczepieniem anilowo związanej reszty aminowej. Hydroliza przebiega inaczej w środowisku kwaśnem, inaczej w alkalicznem, przyczem w obu przypadkach tworzą się związki różne, jednak izomeryczne.

Przedmiotem naszych obecnych badań były przemiany połączenia o wzorze anilu 2'-p-chlorofenylo-3', 4', 2, 3-chinolino-chinolonu-4 (I, t. t. 231—232°) uzyskanego za pomocą metody ogólnej [1]) przez kondensację *p*-chloroacetofenonu z trójfenyloguanidyną. Proces zmydlania tego związku stęż. kwasem solnym przebiega zgodnie z zaobserwowanym dotychczas, t. zn. w warunkach tych odszczepia się anilina i tworzy się 2'-*p*-chlorofenylo-3', 4', 2, 3-chinolino-chinolon-4 (II, żółtawe igły, t. t. 384°). Hydroliza natomiast za pomocą ogrzewania z alkoh. ługiem potasowym pod ciśn. dała wyniki odbiegające od poznanych dotychczas. Nie tylko bowiem grupa anilowa w położeniu 4 ale również atom chloru w pierścieniu benzenowym, umieszczonym w położeniu 2, ulega w tych warunkach odszczepieniu i podstawieniu grupą hydroksylową. W ten sposób jako wynik zmydlenia alkalicznego uzyskaliśmy połączenie pozbawione chloru, zawierające 2 grupy hydroksylowe, któremu należy przypisać wzór 2'-*p*-oksyfenylo-4-hydroksy-3', 4', 2, 3-chinolino-chinoliny (III, bezbarwne słupki rombowe, t. t. 338°). W dalszym ciągu naszych doświadczeń studiowaliśmy proces redukcji anilu I za pomocą cynku i kwasu octowego, przebiegający z przyłączeniem 2 atomów wodoru w rdzeniu pirydynowym środkowym. Produkt tej redukcji (IV, słupki o t. t. 244°) scharakteryzowaliśmy bliżej jako zasadę drugorzędową w postaci soli (chlorowodorek, pikrynian) i pochodnej acetylowej.



OPIS DOŚWIADCZEŃ.

Zmydlenie anilu I za pomocą stęż. kwasu solnego. 2'-p-chlorofenylo-3',4',2,3-chinolino-chinolon-4. (II)

Zawiesinę 2 g anilu I w 50 cm³ alkoholu zadaje się 5 cm³ stęż. kwasu solnego (c. wł. 1,19) i ogrzewa do wrzenia przez 4 godziny. Wydzielony osad odsącza się i rozciera na moździerzu z roztworem sody, następnie odsącza, suszy i krystalizuje z aniliny. Żółtawe igły o t. t. 384°, trudno rozpuszczalne w większości rozczynników.

Analizy: 0,0202 g subst., 0,0549 g CO_2, 0,0066 g H_2O.
0,0246 g subst., 1,70 cm³ N (18°, 752 mm).

$C_{22}H_{13}ON_2Cl$. — Obl. C 74,03, H 3,67, N 7,85. — Znal. C 74,12, H 3,65, N 7,92.

Zmydlenie anilu I za pomocą ogrzewania z alkoh. ługiem potasowym pod ciśnieniem 2'-p-oksyfenylo-4-hydroksy-3',4',2,3-chinolino-chinolina. (III).

2 g anilu I, 5 g wodorotlenku potasu i 25 cm³ alkoholu ogrzewa się w autoklawie przez 4 godziny w temp. 200°. Masę reakcyjną zadaje się wodą, wydzielony osad odsącza, suszy i krystalizuje z aniliny. Bezbarwne słupki rombowe o t. t. 338°.

Analizy: 0,0283 g subst., 0,0813 g CO_2, 0,0110 g H_2O.
0,0205 g subst., 1,48 cm³ N (18°, 747 mm).

$C_{22}H_{14}O_2N_2$. — Obl. C 78,07, H 4,17, N 8,28. — Znal. C 78,35, H 4,38, N 8,21.

Redukcja anilu I za pomocą cynku i kwasu octowego. 2'-p-chlorofenylo-1,4-dwuhydro-4-anilino-3',4',2,3-chinolino-chinolina. (IV).

Do zawiesiny 2 g anilu I w 30 cm³ wrzącego kwasu octowego lod. wsypuje się w kilku porcjach 3 g pyłku cynkowego i ogrzewa jeszcze przez godzinę. Sączy się na gorąco, przesącz zagęszcza do małej objętości i zadaje 10%-wym kwasem solnym. Wydzielony osad soli podwójnej z chlorkiem cynku odsącza się, przemywa wodą i ogrzewa następnie z alkoholowym roztworem ługu potasowego przez 4 godziny. Oziębiony roztwór wlewa się do wody a wydzielony osad krystalizuje z alkoholu. Bezbarwne słupki o t. t. 244°.

Analizy: 0,0214 g subst., 0,0610 g CO_2, 0,0088 g H_2O.
0,0242 g subst., 1,08 cm³ N (19°, 745 mm).
$C_{28}H_{20}N_3Cl$. — Obl. C 77,48, H 4,64, N 9,69. — Znal. C 77,74, H 4,59, N 9,66.

Chlorowodorek $C_{28}H_{20}N_3Cl \cdot HCl$, wydziela się po zadaniu roztworu 1 g zasady IV w 100 cm³ alkoholu 1 cm³ stęż. kwasu solnego. Krystalizuje z alkoholu w postaci jasno żółtych słupków o t. t. 215—216°.

Analiza: 0,0205 g subst., 1,6 cm³ N (22,5°, 747 mm).
$C_{28}H_{21}N_3Cl_2$. — Obl. N 8,94. — Znal. N 8,86.

Pikrynian, $C_{28}H_{20}N_3Cl \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, tworzy się po zlaniu nasyconych wrzących roztworów alkoholowych 0,5 g zasady IV i 0,5 g kwasu pikrynowego. Krystalizuje z alkoholu w postaci żółtych igieł o t. t. 256—257° z rozkł.

Analiza: 0,0174 g subst., 1,94 cm³ N (22,5°, 747 mm).
$C_{34}H_{23}O_7N_6Cl$. — Obl. N 12,68. — Znal. N 12,66.

Pochodna acetylowa, $C_{28}H_{19}N_3Cl—COCH_3$, wydziela się po ogrzaniu 0,5 g zasady IV z 5 cm³ bezwodnika octowego przez 3 godziny do wrzenia i zadaniu wodą. Otrzymany osad krystalizuje z kumolu w postaci igieł o t. t. 286°.

Analiza: 0,0205 g subst. 1,6 cm³ N (21°, 747 mm).
$C_{30}H_{22}ON_3Cl$. — Obl. N 8,83. — Znal. 8,91.

Kraków.
II Zakład Chemiczny Uniw. Jagiell.

RESUMÉ.

Les auteurs ont étudié les transformations de l'anile de la 2'-*p*-chlorphényl-3', 4', 2, 3-quinoléino-quinolone-4 (I, F. 231—232°) composé obtenu à l'aide de la méthode de synthèse publiée par J. Mo-

szew (Roczniki Chemii, **21**, 45 (1947). L'hydrolyse de ce composé a donné deux produits, 1) produit formé par le détachement de l'aniline dans le milieu de l'acide chlorhydrique (II, 2'-*p*-chlorphényl-3', 4', 2, 3-quinoléino-quinolone-4, F. 384°), 2) produit formé par le détachement du reste d'aniline et du chlore sous l'action d'hydroxyde de potassium alcoolique sous pression (2'-*p*-hydroxyphényl-4-hydroxy-3', 4' 2, 3-quinoléino-quinoléine, F. 338°, III). L'anile I réduit facilement par l'action de zinc et de l'acide acétique se transforme en 2'-*p*-chlorphényl-1, 4-dihydro-4-anilino-3', 4', 2, 3-quinoléino-quinoléine (IV, F. 244°).

On a étudié en outre les dérivés du caractère des sels.

PRZYPISY.

1) J. Moszew, Roczniki Chemii' **21**, 45 (1937).

E. PŁAŻEK i J. RICHTER.

4-(4-AMINOBENZOSULFAMIDO)-ETOKSYBENZEN.*)

L'acétylamino-benzène sulfo-p-phénétidine.

(Otrzymano dn. 18. XII. 1946).

Intensywne działanie farmakologiczne fenacetyny, które może w pewnych wypadkach być działaniem chemoterapeutycznym (przerywanie grypy), nasunęło nam myśl otrzymania pochodnej sulfamidowej o analogicznej budowie. Związek taki łatwo otrzymuje się, działaniem 4-acetyloaminobenzosulfochlorku na 4-amino-etoksybenzen (*p*-fenetydyna) w obenności pirydyny. Reakcja przebiega wśród silnego grzania. Produkt kondensacji wydziela się przez wlanie do wody; zmydlanie przeprowadza się przez ogrzewanie na kąpieli wodnej z 10% NaOH.

OPIS DOŚWIADCZEŃ.

10 g *p*-fenetydyny rozpuszcza się w 20 cm³ czystej pirydyny i zadaje 17 g 4-acetylo-aminobenzenosulfochlorku. Ciecz nagrzewa się silnie. Po pół godzinie wlewa się, mieszając produkt reakcji do 200 cm³ wody. Osad jaki się wytwarza przemywamy wodą i krystalizujemy z alkoholu. Temperatura top. 206°.

Analizy: 0,0278 g : 2,18 cm³ N_2 (20,730 mm).
0,1216 g : 0.0839 $BaSO_4$.
Obliczono: dla $C_{16}H_{18}O_3N_2S$: 8,38% N, 9,63% S.
Znaleziono: 8,54% N, 9,48% S.

Celem zmydlenia ogrzewa się 5 g 4-(4-acetylo-aminobenzenosulfamino)etoksybenzenu z roztworem 5 g NaOH w 50 cm³ wody w ciągu 1 godziny na kąpieli wodnej. Zmydlony produkt wydziela się przez zakwaszenie roztworu kwasem octowym. Surowy produkt oczyszczamy przez krystalizację z alkoholu. Temp. top. 197°. Substancja nie rozpuszcza się w kwasie solnym, natomiast rozpuszcza się w NaOH i amoniaku.

Analiza: 0,0315 g : 2,80 cm³ N_2 (21,733 mm).
0,1568 g : 0,1235 g $BaSO_4$.
Obliczono: $C_{14}H_{16}O_3N_2S$: 9,59% N, 10,96% S.
Znaleziono: 9,66% N, 10,82% S.

*) Praca ta została wykonana w r. 1941.

RESUMÉ.

Par la condensation de la p-phénétidine avec le 4-acétylamino-benzène-sulfochlorure en présence de la pyridine on a obtenu la *p*-acetylamino-benzène-sulfo-*p*-phénétidine, qui donne après saponification l'acétylamino-benzènesulfo- -phénétidine. Le travail a été effectué en 1941.

E. PŁAŻEK i Z. RODEWALD.

JODOWANIE -PIKOLINY (2-METYLOPIRYDYNY).

Sur la ioduration de l'α-picoline.

(Otrzymano dn. 18. XII. 1946).

Po stwierdzeniu możliwości bezpośredniego jodowania pirydyny[1]) postanowiliśmy przeprowadzić analogicznie doświadczenia z jej prostymi homologami; w tym wypadku mogłoby dojść także do jodowania łańcucha bocznego. Rozpoczęliśmy nasze badania od α-pikoliny (2-metylopirydyny), próbując naprzód zastosować takie warunki reakcji, jakie doprowadziły do pozytywnego wyniku przy jodowaniu pirydyny. Przy zastosowaniu jednak identycznych warunków reakcji, jak przy jodowaniu pirydyny— 50% oleum, temp. 200—320° — okazało się, że materiał wyjściowy uległ zupełnemu spaleniu. W niższej temperaturze udało się jednak otrzymać jako produkt jodowania oleistą substancję, która, jak się okazało, jest monojodopikoliną. Wydajność przytem odpowiada 22% teorii, nieco więcej jak w wypadku jodowania pirydyny. Oprócz monojodopikoliny tworzy się bardzo mała ilość lotnego, krystalicznego produktu, którego bliżej nie zbadaliśmy. Jest to według wszelkiego prawdopodobieństwa dwujodopikolina. Otrzymana monojodopikolina, utleniona przy pomocy nadmanganianu potasu, daje nieznany dotychczas kwas jodopikolinowy. Jest to dowodem, że jodowaniu uległ pierścień, a nie łańcuch boczny; w przeciwnym wypadku przy utlenianiu powstałby kwas nie zawierający jodu. Ogrzewanie otrzymanego kwasu jodopikolinowego powyżej temperatury topnienia doprowadza do dekarboksylacji i wytworzenia ß-jodopirydyny. Jak widać stąd, jod wszedł w położenie ß i kwas może mieć budowę kwasu 2-karboksy-3-jodopirydynowego, albo 2-karboksy-5-jodopirydynowego.

Ostateczne rozwiązanie zagadnienia budowy produktu jodowania daje reakcja jodopikoliny z amoniakiem. Jodopikolina ogrzana w wodnym rozczynie amoniaku w obecności $CuSO_4$, daje 5-amino-2-metylopirydynę — a powstający przez jej utlenienie kwas jest kwasem 2-karboksy-5-jodopirydynowym (ß-jodo-pikolinowym).

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.

1. *Jodowanie α-pikoliny:* 20 g α-pikoliny rozpuszcza się ostrożnie, ochładzając, w 100 g 50% dymiącego kwasu siarkowego; dodaje się 60 g jodu i ogrzewa w ciągu 6 godzin do temp. 200° (łaźnia meta-

lowa lub olejowa). Następnie ochładza się i dodaje jeszcze 100 g dymiącego kwasu siarkowego i ogrzewa w ciągu 4 godzin do temp. 210°. Po ochłodzeniu wlewa się produkt reakcji do 400 cm^3 wody, zadaje węglanem sodu do reakcji alkalicznej i destyluje w strumieniu pary. Przedestylowany pomarańczowy olej wyciąga się eterem, oddziela od wody i suszy za pomocą bezwodnego K_2CO_3. Po odpędzeniu rozpuszczalnika destyluje się pozostałość pod zwykłym ciśnieniem. Główna część produktu przechodzi w temperaturze 205—215°. Tą frakcję destyluje się powtórnie pod zmniejszonym ciśnieniem. Pod ciśnieniem 18 mm Hg prawie cały płyn przechodzi w temp. 105—106°. Czysta ß-jodo-α-pikolina (5-jodo-2-metylopirydyna) tworzy ciecz zabarwioną jasnożółto o charakterystycznym słodkim zapachu. Nie rozpuszcza się w wodze, miesza się we wszystkich stosunkach z alkoholem i eterem.

Pikrynian otrzymuje się mieszając roztwór alkoholowy z roztworem kwasu pikrynowego. Otrzymany produkt topi się w temp. 150°.

Analizy: C_6H_6NJ : 0,1652 gr : 0,1972 gr CO_2 : 0,0421 gr H_2O
0,0283 gr (18,728 mm) : 1,67 cm^3N_2.
0,224 gr : 0,2402 gr AgJ.
Obliczono: 32,88% C, 2,74% H, 6,39% N, 55,99% J.
Znaleziono: 32.56% C, 2,85% H, 6,45% N, 57,81% J.

2. *Kwas ß-jodopikolinowy* (kwas 5-jodo-2-karboksypirydynowy). 5 g jodopikoliny wlewa się do 450 cm^3 wody, dodaje 10 g $KMnO_4$ i ogrzewa do wrzenia z chłodnicą zwrotną aż do odbarwienia się roztworu (około 5 godz.). Po ochłodzeniu usuwa się jodopikolinę, jaka pozostała po reakcji, przez wytrząsanie cieczy z eterem, odfiltrowuje od MnO_2 i bezbarwny filtrat podgrzewa do objętości około 100 cm^3; następnie zakwasza się H_2SO_4 i ekstrahuje eterem. Po odparowaniu z tego wyciągu eteru, pozostaje bezbarwna krystaliczna substancja. Uwolnione od wody kryształy topią się w temp. 204°.

Analizy: $C_6H_6O_2NJ$, 0,0330 g (20, 735 mm) : 1,74 cm^3 N_2.
0,1028 g : 0,0964 gr AgJ.
Obliczono: 5,62% N, 50,99% J.
Znaleziono: 5,78% N, 50,68% J.

Związek ma własności kwasu; trudno rozpuszcza się w wodzie, a łatwo w roztworze K_2CO_3, wydzielając CO_2. Nie rozpuszcza się w rozcieńczonych kwasach mineralnych. Po usunięciu eteru z eterowego ekstraktu otrzymanego zaraz po reakcji z $KMnO_4$, można regenerować nieco nieprzereagowanej jodopikoliny.

Dekarboksylacja otrzymanego kwasu jodopikolinowego.

1 g otrzymanego jak wyżej kwasu monojodo-α-pikolinowego ogrzewa się w małej kolbie destylacyjnej nieco wyżej temperatury topnienia. Substancja pieni się tworząc olej, który oddestylowuje i krzepnie w odbieralniku, tworząc krystaliczną, bezbarwną masę. Produkt ten topi się w temp. 52°, daje pikrynian z temp. top. 154° i okazuje się identyczny z ß-jodopirydyną.

Reakcja jodopikoliny z amoniakiem.

5 g jodopikoliny ogrzewa się w rurze zatopionej z 10 cm^3 stężonego wodnego roztworu amoniaku i 0,5 g $CuSO_4$ w temp. 130—135° około 20 godz.. Po zakończeniu ogrzewania otrzymujemy ciemnobrunatną ciecz. Po odsączeniu od nieznacznych ilości smolistych substancyj ekstrahuje się z eterem. Ekstrakt suszy się za pomocą K_2CO_3 i odpędza następnie rozpuszczalnik. Pozostały olej częściowo zastyga, tworząc krystaliczną substancję. Rozpuszcza się go w benzenie i zadaje ligroiną. Wydziela się krystaliczny osad zabarwiony żółtawo, który topi się w temp. 92—95°. Przekrystalizowany z benzenu przy dodatku węgla odbarwiającego daje bezbarwne kryształy o temp. top. 97—98°. Jeżeli je zmieszamy z otrzymaną w inny sposób [2]) 2-metylo-5-aminopirydyną — nie wykazuje obniżenia temp. topnienia.

Pikrynian otrzymanego związku, jaki tworzy się przy zmieszaniu alkoholowego roztworu z alkoholowym roztworem kwasu pikrynowego, topi się w temp. 203°. Zmieszany z pikrynianem 2-metylo-5-aminopirydyny otrzymanej na innej drodze, nie wykazuje obniżenia temperatury top. Otrzymany związek jest więc 2-metylo-5-aminopirydyną (ß-amino-α-pikoliną).

RÉSUMÉ.

Les auteurs ont obtenu la mono-iode-picoline par la ioduration directe de l'α-picoline (2-méthylpyridine) dans les conditions semblables aux celles, qui ont été appliqué autrefois pour la ioduration de la pyridine. La ioduration a été conduite par de iode élémentaire dans un milieu de 50% oléum et dans la température de 200—210°. En oxydant la monoiodepyridine, on obtient un acide monoiodepicolique c'est qui montre, que la substitution a lieu dans le noyau et non dans le chaine latéral. Par la décarboxylation de cet acide on obtient la 3-iodepyridine. Par conséquent, c'est l'acide 3-iodepicolique ou 5-iodepicolique qui est obtenu et le produit de la ioduration doit être

la 3-iode-2-méthylpyridine ou 5-iode-2-méthylpyridine. Pour mettre en évidence la constitution définitive de la monoiodepicoline obtenue, on l'a chauffé avec l'ammoniaque dans un tube scellé en préscence d'un catalyseur cuivrique. Il se forme la 5-amino-2-méthylpyridine, c'est qui montre, que le produit de la ioduration est le 5-iode-2-méthylpyridine. La substitution a marchée, comme c'était à prévoir pour un 2-dérivé de la pyridine.

PRZYPISY.

1) Ber. 70, 1159 (1937) 2) Ber. 72, 577 (1939).

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 (do 24 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.

BIBLIOTEKA GŁOWNA
Politechniki Śląskiej
P 162/47

ROCZNIKI CHEMII

(ANNALES SOCIETATIS CHIMICAE POLONORUM)

Vol. 21 1947
Nr. 4 — 6

Tome 21 1947
Nr. 4 — 6

CONTENTS : SOMMAIRE :

BIOGRAPHICAL NOTES : ARTICLES BIOGRAPHIQUES :

Pg.

2. *E. Płażek*: Sur l' activité scientifique du prof. E. Sucharda . . . 73
3. *E. Trepka*: Notice nécrologique sur M. V. Sommer 92

PAPERS : MÉMOIRES :

5. *W. Świętosławski*: On the Simple and Differential Cryometer . . . 94
6. *W. Tomassi*: The Influence of the Pressure on Azeotropic Concentration of Mixtures Benzene-Ethanol and of Aceton-Carbone Disulfide . . . 108
7. *T. Urbański*: On the Action of Ultraviolet Light on Explosives II . . 120
8. *J. Kamecki*: Conductometric Analysis of Thallium Salt (Thallous) with Chloride Solution 124
9. *J. Kamecki*: Analysis and Viscosity of Partly Hydrolysed Potato Starch Solutions 131
10. *J. Moszew, W. Odzińska* et *B. Skowrońska*: Nouvelle méthode de synthèse de composés du type de la quinoléino—quinoléine II 140
11. *J. Moszew, J. Gołąb* et *W. Wahn*: Etudes des transformations de composés du type de la quinoléino—quinoléine I 144
12. *E. Płażek* et *J. Richter*: L'acétylamino—benzène sulfo—p—phénétidine 148
13. *E. Płażek* et *Z. Rodewald*: Sur la ioduration de l'α—picoline . . . 150

Nr. 350 — Drukarnia Uniwersytetu i Politechniki, Wrocław ul. Gen. K. Świerczewskiego 19—F. 17365