

ROCZNIKI CHEMII

(ANNALES SOCIETATIS CHIMICAE POLONORUM)

ORGAN

POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO

ZAŁOŻONY PRZEZ
JANA ZAWIDZKIEGO



KOMITET REDAKCYJNY:

REDAKTORZY POPRZEDNI:

T. MIŁOBĘDZKI, W. ŚWIĘTOŚLAWSKI

CZŁONKOWIE:

A. BASIŃSKI, W. BOBROWNICI, S. GLIXELLI, W. LAMPE,
W. STARONKA, E. SYM, W. TRZEBIATOWSKI

Redaktor: A DORABIALSKA

WARSZAWA 1947

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

T R E Ś Ć :

WSPOMNIENIA POŚMIERTNE:

Str.

1. *B. Skarżyński*: Prof. Leon Paweł Marchlewski (1869—1946) 1
2. *W. Leśniński*: Prof. Ignacy Mościcki (1867—1946) 19

PRACE:

1. *A. Basiński*: Studia nad trwałością koloidów. II. 41
2. *J. Kamecki i J. Wolny*: Studia z konduktometrii. IV. 48
3. *W. Zacharewicz*: O działaniu pięciochlorku fosforu na selenowe związki terpenowe 62
4. *W. Zacharewicz*: O działaniu dwutlenku selenu na p-menten 68
5. *J. Moszew, B. Buczkówna i S. Smoliński*: Synteza i przemiany nowych połączeń typu 2-arylo-4-aryloamino-chinoliny 76
6. *J. Moszew i H. Famielcówna*: O działaniu tiokarbanilidu na aldehyd fenylooctowy 80
7. *L. Czernski*: Z badań nad utlenieniem miedzi w wysokiej temperaturze pod niskim ciśnieniem tlenu 83
8. *Z. Macierewicz*: Reakcja magnezu z bromooctanem etylowym 93

W myśl uchwały Zjazdu Delegatów Oddziałów Polskiego Towarzystwa Chemicznego

odbędzie się w dniach 5—8 września 1948 we Wrocławiu

V. WALNY ZJAZD CHEMIKÓW POLSKICH

Zjazd powyższy o charakterze naukowym, ma na celu przegląd dorobku naukowego odradzającej się po wojnie chemii polskiej, jakoteż omówienie aktualnych problemów, związanych z potrzebami naszych Uczelni na tym odcinku.

Na Zjazd zgłaszać należy referaty niepublikowanych, oryginalnych prac naukowych. Ponadto wygłoszone zostaną referaty treści ogólnej, obrazujące postęp poszczególnych gałęzi wiedzy chemicznej w ostatnim dziesięcioleciu.

Referaty zgłaszać należy pod adresem:

Komitet Organizacyjny V. Zjazdu Chemików Polskich — Wrocław, Politechnika, Wybrzeże Wyspiańskiego 27.

Termin zgłaszania referatów wraz z nadesłaniem krótkich streszczeń (10—15 wierszy druku) upływa dnia 20 czerwca 1948.

Komitet Organizacyjny zastrzega sobie prawo przyjęcia lub odrzucenia zgłoszonych referatów, oraz nakreśli maksymalny czas przemówień.

Przewiduje się powstanie następujących Sekcyj: Sekcja chemii fizycznej i nieorganicznej, Sekcja chemii organicznej, Sekcja technologii chemicznej nieorganicznej, Sekcja technologii chemicznej organicznej.

W razie dostatecznego napływu referatów, zostaną utworzone dalsze sekcje, jak np. Sekcja biochemii, chemii farmaceutycznej, chemii środków spożywczych itp.

Zgłoszenie uczestnictwa w Zjeździe winno nastąpić do dnia 1-go lipca b. r. Koszta udziału w Zjeździe wynoszą Zł. 500, a dla pomocniczych sił naukowych, studentów i osób towarzyszących Zł. 300.

Karty zgłoszeń otrzymać można w Oddziałach Lokalnych Polskiego Towarzystwa Chemicznego.

Odbywający się w okresie Wystawy Ziemi Odzyskanych Zjazd Chemików zależy organizacyjnie od Dyrekcji Wystawy, która przynagla Komitet Organizacyjny do określenia ilości uczestników Zjazdu. Kierując się powyższym względem Komitet Organizacyjny prosi o przyśpieszenie zgłoszeń uczestnictwa w Zjeździe. Osoby zgłaszające się po upływie 1 lipca nie będą mogły liczyć na zabezpieczenie kwater z ramienia Komitetu Organizacyjnego Zjazdu.

Po zakończeniu Zjazdu przewidziane są, oprócz zwiedzania Wystawy, wycieczki do dolnośląskich ośrodków przemysłowych (dzień 9 września).

Karty uczestnictwa w Zjeździe rozesłane zostaną na podstawie kart zgłoszeń, pod podanymi adresami uczestników, w sierpniu.

Protektorat nad Zjazdem objęli: Minister Przemysłu i Handlu Ob. **H. Minc** oraz Minister Oświaty Ob. **S. Skrzyszewski**.

Wrocław, w maju 1948 r.

Komitet Organizacyjny
V. ZJAZDU CHEMIKÓW POLSKICH
we Wrocławiu.

XXI KONGRES CHEMII PRZEMYSŁOWEJ

Bruksela 12—19 września 1948 r.

XXI Kongres Chemii Przemysłowej zorganizowany przez Międzynarodowe Towarzystwo Chemii Przemysłowej (Société de Chimie Industrielle) przy współudziale Federacji Przemysłów Chemicznych Belgii odbędzie się w Brukseli między 12 i 19 września 1948 r.

P. Ernest John Solvay przewodniczy Komitetowi Generalnemu organizacji, Profesor Van Laer — Komitetowi Wykonawczemu i Dr C. Guillissen — Komitetowi Naukowemu.

Kongres ten obejmie 23 sekcje pracy, podzielone na 7 grup:

Grupa I — Organizacja fabryk i laboratorium.

Grupa II — Paliwo.

Grupa III — Przemysł mineralny i metalurgiczny.

Grupa IV — Materiały budowlane, szkło, ceramika, emalia.

Grupa V — Przemysł organiczny.

Grupa VI — Przemysł spożywczy i rolny.

Grupa VII — Organizacja przemysłowa.

Członkowie Kongresu będą uprawnieni do przedłożenia co najwyżej dwóch referatów.

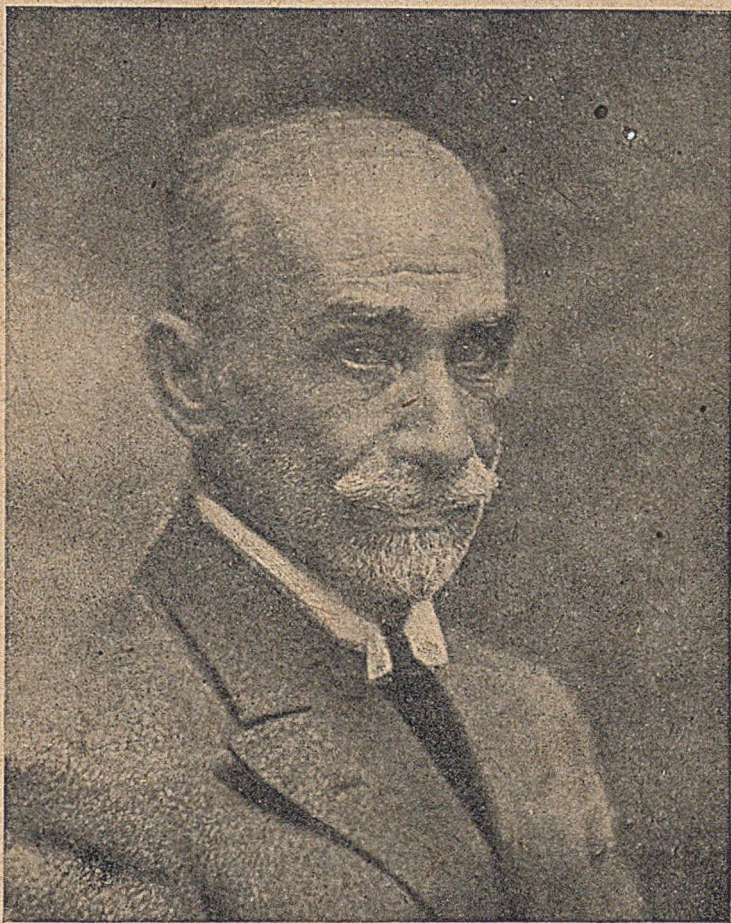
Zwiedzanie Wystawy Międzynarodowej Chemii Czystej i Stosowanej w Charleroi, zwiedzanie fabryk, jak również wycieczki uzupełnią prace Kongresu.

Wszelkich informacji można żądać od Sekretariatu XXI Kongresu: Fédération des Industries Chimiques de Belgique, 32, rue Joseph II, BRUXELLES (Belgia).

BOLESŁAW SKARŻYŃSKI

PROF. LEON PAWEŁ MARCHLEWSKI

(1869—1946)



Gdy w r. 1902 Krakowskie Towarzystwo Lekarskie czciło uroczystym posiedzeniem pamięć zmarłego kilka miesięcy wcześniej wielkiego Marceliego Nenckiego, przemawiał na tym zebraniu, stawiający pierwsze kroki w środowisku naukowym krakowskim, młody kierownik Zakładu Badania Środków spożywczych, Leon Marchlewski. Młody badacz scharakteryzował postać Nenckiego jako chemika, podkreślając szczególnie zdumiewającą syntezę świetnej biegłości technicznej z niezwykle głębokim zrozumieniem istotnych zagadnień biologii i oświadczył, że niełatwo będzie można uzupełnić lukę, jaka powstała

w nauce polskiej po śmierci *N e n c k i e g o*. Gdy w 44 lat później, 18-go stycznia 1946 r. zmarł *L e o n M a r c h l e w s k i*, jego słowa wypowiedziane o *N e n c k i m*, można było powtórzyć bez żadnych zastrzeżeń, mówiąc o stracie, jaką nauka polska poniosła na skutek tego zgonu. Zmarł wielki uczoney, wielki obywatel i wielki człowiek, ubył nauce polskiej wybitny autorytet, uznawany i czczony przez wszystkich tych, dla których wyjaśnienie zagadek życia metodami chemii jest gwiazdą przewodnią.

Rodzina *M a r c h l e w s k i c h* pochodziła z Ziemi Dobrzyńskiej, z zaboru pruskiego. Ojciec wielkiego chemika osiedlił się we Włocławku, trudniąc się handlem zbożem i dzięki swej przedsiębiorczości mógł stworzyć rodzinie — 5 synów i córka — znośne warunki materialne, umożliwiające solidne wykształcenie dzieci. *L e o n M a r c h l e w s k i* urodził się we Włocławku 15. XII. 1869 i tam spędził dzieciństwo, tam uczęszczał do progimnazjum, a średnią szkołę realną ukończył w Warszawie. Naukami przyrodniczymi interesował się od dzieciństwa, to też skorzystał z możliwości, jakie otwierało przed nim warszawskie Muzeum Przemysłu i Rolnictwa i tam pod kierunkiem *N a p o l e o n a M i l i c e r a* stawiał pierwsze kroki w pracowni chemicznej. Dla *M i l i c e r a M a r c h l e w s k i* zachował wdzięczność przez całe życie, wspominając jego talent dydaktyczny i życzliwość. Za radą swego nauczyciela zdecydował się kontynuować swe studia w Szwajcarii, będącej w owym czasie Mekką polskiej młodzieży uniwersyteckiej, szczególnie z zaboru rosyjskiego.

Zurych, gdzie *M a r c h l e w s k i* wstąpił na Politechnikę, tętnił w owym czasie polskim życiem studenckim. Przebywali tam liczni późniejsi wybitni działacze polityczni; w r. 1891 przybył również starszy brat Leona Marchlewskiego *J u l i a n*, późniejszy przywódca Socjaldemokracji Król. Pol., jeden z twórców ruchu spartakowskiego w Niemczech i wybitny działacz rewolucji rosyjskiej. Koła młodzieży polskiej w Zurychu wrzały od namiętnych dyskusji i sporów politycznych, w których *M a r c h l e w s k i* brał żywy udział, wspominając je z przejęciem jeszcze po wielu latach. Zurych był dla *M a r c h l e w s k i e g o* szkołą życia organizacyjnego i społecznego, której doświadczenia zachował uczoney do końca życia, występując wielokrotnie czynnie na arenie politycznej. Udział w życiu studenckiej Polonii w Zurychu nie powstrzymuje jednak w najmniejszym stopniu studiów fachowych. W r. 1890 *M a r c h l e w s k i* kończy politechnikę ze stopniem „chemika technicznego“, obejmuje asystenturę u *G. L u n g e g o*, profesora technologii chemicznej, a w r. 1892 uzyskuje na uniwersytecie w Zurychu tytuł doktora filozofii, przedkładając jako dysertację doktorską pracę p. t. „Kritische Studien über die Sulfid-schwefelbestimmungsmethoden“.

Praca w laboratorium *Lungego* była dla *Marchlewskiego* doskonałą szkołą, której wpływ dostrzec można w całej późniejszej twórczości naukowej naszego uczonego. Pedantyczna czystość pracy laboratoryjnej, precyzja techniki doświadczalnej, krytycyzm w odniesieniu do stosowanych metod, charakteryzujące dorobek *Marchlewskiego*, były niewątpliwie zdobyczą wyniesioną z Zurychu. W pracowni *Lungego* miał *Marchlewski* możliwość zetknąć się po raz pierwszy z dziedziną, w której później tak znakomicie zabłysnął, mianowicie z dziedziną dydaktyki chemicznej, a liczna rzesza pracowników naukowych z różnych krajów, przewijająca się przez laboratorium politechniki zurychskiej dawała sposobność zetknięcia się z różnymi sposobami podejścia do problemów naukowych i do wszechstronnej dyskusji. Kilkuletnia praca w Zurychu pozostawiła u *Marchlewskiego* na całe życie zainteresowanie chemią przemysłową, której rozwój w Polsce śledził bacznie, niejednokrotnie zabierając głos w dyskusjach na tematy techniczno-chemiczne.

W r. 1892 otrzymał *Marchlewski* propozycję współpracy z Anglii, od *Dr. E. Schuncka* i propozycję tę przyjął, decydując tym samym o toku swej dalszej pracy badawczej. *Schunck* reprezentował nierzadki w owym czasie typ prywatnego badacza naukowego, niezwiązanego stanowiskiem uniwersyteckim i luźno tylko związanego z koniecznością rozwiązywania problemów praktycznych i przemysłowych. W Kersal pod Manchesterem posiadał *Schunck* swą prywatną pracownię chemiczną, doskonale wyposażoną, tylko ubocznie zajmującą się problemami przemysłu chemicznego. Głównym przedmiotem zainteresowań świetnego chemika organicznego, jakim był *Schunck*, były związki naturalne, a szczególnie roślinne barwniki. Obejmując stanowisko asystenta *Schuncka*, *Marchlewski* wkroczył w zupełnie nową dla siebie dziedzinę chemii organicznej i chemii fizjologicznej roślin, ale szybko opanował ją po mistrzowsku, znajdując na tym polu najodpowiedniejszy dla siebie teren twórczej pracy. W ciągu kilku lat wybił się na czoło przodujących chemików-organików europejskich.

Na stanowisku asystenta *Schuncka* pozostawał *Marchlewski* do r. 1897, obejmując z kolei kierownictwo pracowni naukowej fabryki barwników i preparatów farmaceutycznych firmy *Claus i Reè* w Clayton koło Manchesteru. Stosunki *Marchlewskiego* z *Schunckiem* pozostały jednak w dalszym ciągu jak najserdeczniejsze; wielki chemik angielski i młody polski badacz stanowili nie tylko parę harmonijnych współpracowników, ale również parę oddanych sobie przyjaciół. *Marchlewski* zawsze podkreślał to, jak dużo zawdzięczał *Schunckowi*, nie tylko jako uczoneму, lecz i jako człowiekowi. Jako kierownik pracowni związanej z przemysłem, *Marchlew-*

s k i nie zaprzestał intensywnej pracy naukowej i wykladał równocześnie chemię organiczną w Instytucie technologicznym w Manchester. M a r c h l e w s k i wraść coraz bardziej w życie angielskie. W r. 1898 wszedł w związki małżeńskie z P. F a n n y H a r g r e a v e s, która go obdarzyła trzemasynami. Najstarszy z nich jest dziś profesorem hodowli zwierząt na Uniwersytecie Jagiellońskim, a obaj młodsi — inżynier leśnictwa i magister filozofii, zoolog — również poświęcił się naukom przyrodniczym. Z krajem rodzinnym nie tracił jednak M a r c h l e w s k i kontaktu. Podczas swego pobytu w Anglii oprócz popularnych artykułów nadsyłanych do warszawskiego „Wszechświata”, trzy prace doświadczalne, wykonane w Manchester, opublikował w Rozprawach PAU w Krakowie.

W r. 1900 S t a n i s ł a w B ą d z y ń s k i, kierownik Zakładu Badania Środków Spożywczych w Krakowie, został powołany na katedrę chemii lekarskiej we Lwowie i na opróżnione przez siebie stanowisko wysunął kandydaturę M a r c h l e w s k i e g o. Propozycja nie była szczególnie nęcącą. Dla doskonałego badacza naukowego zamiana świetnie uposażonego, dostosowanego do pracy badawczej laboratorium w Manchester na skromną służącą zasadniczo do seryjnych, rutynowanych analiz pracownię w Krakowie, mogła być czymś raczej zniechęcającym, ale u M a r c h l e w s k i e g o przeważała tęsknota za krajem oraz chęć pracy wśród swoich i dla swoich. Zdecydował się na objęcie stanowiska w Krakowie i szybko przełamał początkowe trudności. Potrafił opanować w krótkim czasie technikę pracy instytutu, przeznaczonego zasadniczo do celów, od których dotychczas stał raczej z daleka, równocześnie reorganizując i modernizując Zakład Badania Środków Spożywczych do tego stopnia, iż możliwą stała się kontynuacja czysto naukowych prac rozpoczętych w Anglii. Jest to okres nader intensywnej pracy twórczej, przynoszącej bardzo ciekawe i trwałe wyniki w dziedzinie będącej głównym terenem działalności naukowej M a r c h l e w s k i e g o, w dziedzinie badań nad chlorofilem i jego strukturalnym stosunkiem do barwnika krwi. W r. 1903 zostaje Marchlewski wybrany członkiem Polskiej Akademii Umiejętności, będąc jednym z najmłodszych członków tej instytucji.

W r. 1906 z powodu osiągnięcia granicy wieku opuścił katedrę chemii lekarskiej w Krakowie prof. L. S t o p c z a ń s k i, a Wydział Lekarski U. J. powołał na to stanowisko M a r c h l e w s k i e g o. Z tą chwilą rozpoczął się dla Marchlewskiego najbujniejszy okres pracy naukowej. Jakkolwiek urządzenia i zasoby Zakładu Chemii Lekarskiej U. J. były przestarzałe i niewystarczające dla nowoczesnych kierunków badawczych, jakie reprezentował M a r c h l e w s k i, niemniej Zakład dzięki obszernym pomieszczeniom otwierał dla inicjatywy i aktywności M a r c h l e w s k i e g o szerokie możliwości, a pokaźne dotacje specjalne pozwoliły

młodemu profesorowi wkrótce stworzyć wysoce nowoczesną na owe czasy placówkę naukową. Gromada oddanych, doskonałych współpracowników, spośród których szczególnie wymienić należy wieloletniego oddanego asystenta, Dra J. Z. R o b l a, ułatwiała M a r c h l e w s k i e m u stworzenie z Zakładu Chemii Lekarskiej jednego z najbardziej przodujących ośrodków chemii na ziemiach polskich.

Wartki strumień prac wykonywanych przez M a r c h l e w s k i e g o i współpracowników w Zakładzie Chemii Lekarskiej w Krakowie został przerwany wybuchem wojny w sierpniu 1914 r. Uniwersytet Jagielloński został na dłuższy czas zamknięty, jego budynki zajęte przez wojsko i tylko energia opiekującego się Zakładem dra J. Z. R o b l a uratowała pracownię od dewastacji. M a r c h l e w s k i oderwany od warsztatu pracy naukowej, swe siły oddał pracy społecznej i organizacyjnej. Pracował w Księżęcym Biskupim Komitecie, mającym na celu niesienie pomocy ofiarom wojny, a w r. 1917 podjął się organizacji Państwowego Naukowego Instytutu Rolniczego w Puławach. Pracę tę kontynuował po odzyskaniu niepodległości, obejmując również organizowanie Instytutu Naukowego Gospodarstwa Wiejskiego w Bydgoszczy. W latach 1919—1921 czas jego upływał właściwie na nieustannych rozjazdach po całej Polsce, wyczerpujących nader poważnie jego siły fizyczne.

Gdy w kilka lat po odzyskaniu niepodległości stabilizacja stosunków pozwoliła M a r c h l e w s k i e m u wrócić ponownie do pracy naukowej, warunki tej pracy zmieniły się znacznie. W ciągu sześćioletniej przerwy w działalności naukowej M a r c h l e w s k i e g o, badania w zakresie jego ukochanej dziedziny, której niemal wyłącznie poświęcał się w ostatnich latach przedwojennych — w dziedzinie chemii chlorofilu, posunęły się w innych lepiej sytuowanych pracowniach europejskich do tego stopnia naprzód, iż naukowe współzawodnictwo wymagałoby większych technicznych i materialnych zasobów, niż te, którymi po wojnie mogła rozporządzać pracownia M a r c h l e w s k i e g o. M a r c h l e w s k i zdecydował się podjąć nowy kierunek badań z zakresu chemii organicznej, kierunek który go interesował zresztą już oddawna, mianowicie badania pozafioletkowych widm pochłonnych związków organicznych. Dziedzina ta pozostała już do wybuchu ostatniej wojny jego główną dziedziną zainteresowań, ale nie jedyną. W tym okresie czasu podejmował jeszcze kilkakrotnie badanie pewnych zagadnień z dziedziny chemii chlorofilu i jakkolwiek wyniki tych badań miały już tylko wartość przyczynkową, świadczyły o tym, że „Altmeister der Chlorophyllchemie“, jak go nazwali jego kontynuatorzy A. S t o l l i H. F i s c h e r, śledzi bezustannie rozwój zagadnień, u których kolebki stał przed pięćdziesięciu laty. Okres międzywojenny wyzwolił w M a r c h l e w s k i m ponownie wyrobione jeszcze w Zurychu zainteresowanie chemią przemysłową. Brał udział

w różnych komisjach organizacyjnych, dyskutował publicznie problemy technologiczno-chemiczne i pisał na ten temat a w ostatnich latach przedwojennych z szczególnym zapałem oddał się problemom celulozy, piastując stanowisko naukowego doradcy Tomaszowskiej Fabryki Sztucznego Jedwabiu. Lata międzywojenne były również okresem szczególnie intensywnej pracy społecznej i obywatelskiej Marchlewskiego. Liczne godności piastowane przez niego, administracja majątków PAU, obowiązki senatora, prezesura YMCA, Liga Obrony Powietrznej Państwa, dwukrotny rektorat U. J., pochłaniały olbrzymi zasób energii M a r c h l e w s k i e g o, który przyjęte na siebie obowiązki spełniał z niestrudzoną sumiennością.

Niechętnie ustosunkowanie się czynników rządowych obozu sanacyjnego do Marchlewskiego, które szczególnie ostro zaznaczyło się w ostatnich latach przedwojennych, było źródłem wielu trudności, których pokonywanie zżerało niepotrzebnie siły uczonego. W r. 1932 zmarła żona M a r c h l e w s k i e g o. Wkrótce potem zaczęły się ujawniać pierwsze objawy ciężkiej choroby serca. Bardzo intensywne, przeladowane pracą i obowiązkami lata międzywojenne nadszarpały poważnie organizm Marchlewskiego, który przyzwyczajony do bezustannej aktywności nie chciał stosować się do zleceń lekarzy i nader boleśnie odczuwał spowodowaną nawrotami choroby przymusową bezczynność. W r. 1936 M a r c h l e w s k i wszedł ponownie w związki małżeńskie z p. I r e n ą B a r b a g o w ą i w swej drugiej małżonce znalazł pełnego oddania towarzysza, roztaczającego troskliwą opiekę nad nim i odsuwającego od niego przykre troski życia codziennego. W r. 1938 stan zdrowia M a r c h l e w s k i e g o poprawił się na tyle, iż mógł on na nowo snuć plany pracy naukowej na szerszą skalę oraz czynnie zająć się problemami badawczymi, związanymi z chemią celulozy i sztucznego jedwabiu. Wybuch wojny na zawsze przerwał te zamierzenia.

M a r c h l e w s k i opuścił Kraków w pierwszych dniach września 1939 r. wraz z kilkoma kolegami uniwersyteckimi i udał się do Lwowa, skąd powrócił dopiero 11-go listopada, kilka dni po słynnym aresztowaniu profesorów Uniwersytetu Krakowskiego, między którymi znajdował się również jego najstarszy syn. Dla sędziwego uczonego rozpoczął się najcięższy okres życia, pełen niedostatku i ciosów moralnych. Dzielił ten los M a r c h l e w s k i z tysiącem innych uczonych polskich, wiek i zły stan zdrowia czyniły jednak warunki życia pod jarzmem okupacji tym bardziej trudnymi do zniesienia. Wyrzucony przez Niemców ze swego mieszkania spędził wojnę w ciasnych dwóch pokojach, oderwany całkowicie od warsztatu pracy, od dawnej i bieżącej literatury naukowej. Choroba czyniła postępy, obawa o najbliższych podcinała siły i tylko troskliwej opiece żony oraz życzliwości przyjaciół i uczniów zawdzięczać należy, że

M a r c h l e w s k i nie tylko przetrwał straszny okres okupacji, ale nawet pracował w granicach swoich możliwości. Mimo braku dostępu do literatury naukowej, opierając się głównie na swej wielkiej pamięci opracował podręcznik chemii fizjologicznej, przygotował nowe wydanie swego dawnego podręcznika chemii organicznej i przygotowywał się do napisania krótkiego podręcznika chemii dla szkół rolniczych.

Dzień wyzwolenia zastał M a r c h l e w s k i e g o w stanie wielkiego osłabienia fizycznego, które uniemożliwiło mu już pracę pedagogiczną i bezpośrednio zajęcie się uruchomieniem pracowni naukowej. Niemniej, pełen zapału, zawsze żywym umysłem, śledził odbudowę Uniwersytetu Jagiellońskiego i Akademii Umiejętności a w dyskusjach jakie odbywały się przy jego łożu służył kolegom całym swym zasobem olbrzymiego doświadczenia i wiedzy. Zdawał sobie sprawę z tego, że nie będzie mu danym w tym zakresie co dawniej czynnie współpracować w odbudowie odrodzonej Polski, ale do przyszłości odnosił się z pełną wiarą i optymizmem. Niestety w okresie Bożego Narodzenia 1945 r. zdrowie jego zaczęło się gwałtownie pogarszać i choroba czyniła szybkie postępy. Zmarł 16-go stycznia 1946.

W twórczości naukowej M a r c h l e w s k i e g o dają się wyróżnić dwa ostro oddzielone od siebie okresy. Jeden, trwający zaledwie kilka lat, odpowiadający okresowi pracy w laboratorium L u n g e g o i drugi, obejmujący resztę życia naukowego naszego chemika. W okresie zurychskim kierunek pracy badawczej M a r c h l e w s k i e g o jest całkowicie wyznaczony przez charakter zainteresowań L u n g e g o. Pod kierunkiem tego świetnego analityka, wyrabia się M a r c h l e w s k i na chemika analitycznego, zwróconego zasadniczo ku analizie nieorganicznej i to z szczególnym uwzględnieniem zagadnień technologii chemicznej. Wraz z Lungem ulepsza metody analizy gazów nitrozowych do fabrykacji kwasu azotowego oraz metody analizy mieszaniny tlenków siarki, używanej przy fabrykacji kwasu siarkowego. Tworzy aparaturę do gązomierniczego oznaczania węgla (Ztschr. angew. Chemie, 1891, 229) oddającą cenne usługi w oznaczaniu domieszki węgla w żelazie, używaną przez wiele lat w laboratoriach chemicznych jako aparat L u n g e - M a r c h l e w s k i e g o. Tabele zależności ciężaru właściwego roztworów kwasu solnego i kwasu azotowego od procentowego składu tych roztworów, opracowane przez L u n g e g o i M a r c h l e w s k i e g o, są klasycznym przykładem precyzji badawczej i do niedawna były uwzględniane we wszystkich źródłowych monografiach. Spośród licznych prac o charakterze metodycznym, wykonanych przez M a r c h l e w s k i e g o w Zurychu wspomnieć jeszcze należy modyfikację metody gazomierni-

czej oznaczania jodu wg. A. B a u m a n n a oraz obszerny wyczerpujący krytyczny przegląd metod oznaczania siarczków, będący pracą doktorską M a r c h l e w s k i e g o (Ztschr. anal. Chemie, **32**, 1, 403, 1892). Wyszubtelnioną własnymi pomysłami technikę analityczną stosował M a r c h l e w s k i do rozwiązywania szczególnych zagadnień z zakresu chemii nieorganicznej. Owocem są badania nad pochodzeniem zielonej i niebieskiej barwy faz kwasu azotowego, powstających podczas rozcieńczania dymiącego kwasu azotowego wodą (Ztschr. anorg. Chemie, **1**, 368, 1892; Ber. Chem. Ges., 1892, 3271), nad składem zasadowych siarczanów miedzi (z J. S a c h s e m, Z. anorg. Chemie, **2**, 405 1892), nad strukturą t. zw. soli Roussina (z J. S a c h s e m, Z. anorg. Chemie, **2**, 175, 1892), którą otrzymuje M a r c h l e w s k i w postaci trudno rozpuszczalnej pochodnej talowej i określa jej wzór jako $Fe_4(NO)_7S_3K$.

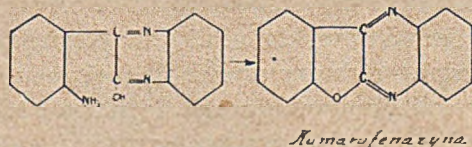
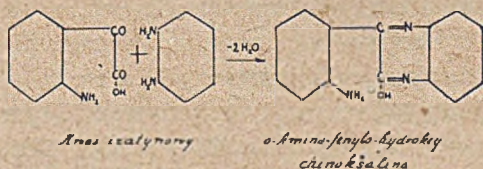
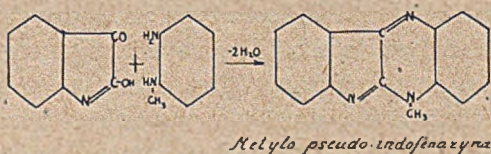
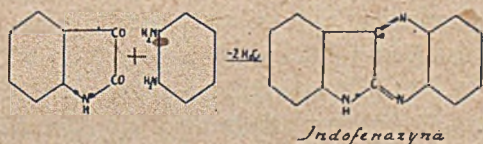
Ten „nieorganiczny“ okres twórczości naukowej M a r c h l e w s k i e g o kończy się z jego przeniesieniem się do Manchesteru. Pod wpływem i kierunkiem E. S c h u n c k a wyrabia się w Marchlewskim chemik-organik, jakim pozostał już przez całe życie i to organik szczególnie interesujący się strukturą związków naturalnych.

Pierwsze prace M a r c h l e w s k i e g o wykonane z S c h u n c k i e m dotyczą kilku naturalnych glikozydów — datyscyny, arbutyny, florydzyiny, pikrokrocyny i glikozydu rubiadyny. Owocem badań była identyfikacja cukrów związanych z aglikonami tych glikozydów (Liebigs Ann. **278**, 349) oraz bardziej wyczerpujące badanie datyscetyny — aglikonu datyscyny (Liebigs Ann. **277**, 261). Po latach powrócił M a r c h l e w s k i wraz z A. K o r c z y ń s k i m do zagadnienia struktury datyscetyny (Bull. Ac. Sc. Cracovie, **1906**, 95, **1907**, 124) korygując własne dane uzyskane swego czasu w Manchesterze. Obszerne badania S c h u n c k a i M a r c h l e w s k i e g o nad rubiadyną, składnikami wyciągów z marzanny farbiarskiej, doprowadziły do szczegółowego wyjaśnienia struktury tej pochodnej antrachinonu. M a r c h l e w s k i otrzymał na drodze syntezy sześć izomerów 2, 4-dwu-hydroksy-metylo-antrachinonu, spośród których 1-metylo-pochodna okazała się identyczną z naturalną rubiadyną (Trans. Philos. Soc. **63**, 969, 1893; **65**, 183, 1894).

Naturalne barwiki szczególnie interesowały zawsze M a r c h l e w s k i e g o. Wraz z S c h u n c k i e m badał kwas karminowy z koszenili, formułując wzór tego związku jako dwuhydroksy-metylo-naftochinon (Ber. Chem. Ges., **28**, 2979). Dwadzieścia lat później badania D i m r o t h a wykazały coprawda, że ten wzór był błędny i że kwas karminowy jest pochodną antrachinonu, jednak badania M a r c h l e w s k i e g o były pierwszymi systematycznymi dociekaniem nad tym naturalnym barwikiem, bez których dalszy postęp w tej dziedzinie byłby niemożliwym.

W Krakowie wraz z W. M a t e j k ą badał biksyn, barwny związek zawarty w *Bixa orellana*, używany jako surowy produkt w handlu pod nazwą orleanu i stwierdził jego przynależność do grupy karotenoidów (Bull. Ac. Sc. Cracovie, 1905, 765; Bioch. Ztschr., 3, 287, 1907). Jeszcze wraz z S c h u n c k i e m badał M a r c h l e w s k i indyrubinę, wyjaśnił strukturę tego barwika i mechanizm jego powstawania z indoksyli i izatyny w wyciągach z surowców roślinnych. (Ber. Chem. Ges., 1895, 539). Z R a d c l i f f e m (Journ. Soc. Chem. Ind., 17, Nr 5, 1897) formułuje ostatecznie strukturę indykanu roślinnego, jako glikozydu indoksyli.

Badania nad indyrubiną były punktem wyjścia dla szeregu prac nad pochodnymi izatyny, które M a r c h l e w s k i przeprowadzał w ciągu szeregu lat w Anglii, kontynuując je wraz z szeregiem współpracowników (J. B u r a c z e w s k i, J. S o s n o w s k i, A. K o r c z y ń s k i) w Krakowie do r. 1903: Przez kondensację o-fenyleneodwuaminy z izatyną otrzymał M a r c h l e w s k i czteropięścieniowy heterocykliczny układ,



który nazwał indofenazyną. Analogiczna kondensacja izatyny z alkilowaną fenyleneodwuaminą doprowadziła do uzyskania izomerycznego związku, pseudoindofenazyny. M a r c h l e w s k i wyjaśnił mechanizm powstawania tych układów, tłumacząc zachodzące w toku reakcji zjawiska tau-

tomerią izatyny (Ber. Chem. Ges., 1894, 2525; 1895, 194; 1896, 1030). Badania te doprowadziły do uzyskania jeszcze dalszych pochodnych. W odpowiednich warunkach nietrwały pierścień heterocyklowy izatyny ulega przerwaniu i powstający kwas izatynowy (o-aminofenyl-glioksalowy) kondensuje z o-fenylendwuaminą na o-amino-fenil-hydroksy-chinoksalinę (Ber. Chem. Ges. 1901, 1113, 4008; Bul. Intern. Ac. Sc. Cracovie, 1901, 160; 1902, 245). Ten ostatnio wymieniony związek traci pod wpływem kwasu azotowego grupę aminową, przy czym zachodzi ponowne zamknięcie pierścienia heterocyklowego, w tym wypadku jednak zawierającego tlen zamiast azotu. Powstaje nowy układ czteropierścieniowy, który *Marchlewski* nazwał kumarofenażyną (Ber. Chem. Ges., 34, 1108, 2294, 1901; Rozpr. PAU, Wydz. mat. przyr., XLI, A). Badania nad pochodnymi izatyny, stanowią trwały dorobek w tej dziedzinie chemii i świadczą dobitnie, że *Marchlewski* równie swobodnie poruszał się na terenie syntezy organicznej jak w dziedzinie analizy związków naturalnych.

Spośród wszystkich badań *Marchlewskiego* nad barwnikami naturalnymi, najbardziej płodnymi w wyniki były studia nad zielenią roślinną, nad chlorofilem. Do chwili gdy *Marchlewski* wkroczył na ten teren chemii roślin, o chlorofilu wiedziano niewiele. Zajmował się tym związkiem *Hoppe-Seyler*, zajmował się również *Schunck*, który uzyskał kilka pochodnych chlorofilu, nie będąc jednak w stanie wnikać w zakres ich struktury. Jedną z tych pochodnych okazywała pewne zewnętrzne podobieństwo do produktu uzyskanego przez *Nenckieg* o *Sieberow*ą z hemoglobiny, nazwanego hematoporfiryną. To podobieństwo, wyrażające się przede wszystkim wspólną obu związkom czerwoną barwą, spowodowało nadanie pochodnej chlorofilu nazwy filoporfiryny, jakkolwiek nikt nie zdawał sobie wówczas sprawy z tego, że między oboma związkami — między hematoporfiryną i filoporfiryną — może zachodzić strukturalne podobieństwo. *Marchlewski* opracował metodę, przy pomocy której mógł otrzymywać filoporfirynę w stosunkowo pokaźnych ilościach (Liebigs Ann., 284, 94 1894; 288, 209, 1895). Analiza elementarna filoporfiryny doprowadziła do wzoru sumarycznego różniącego się tylko o jeden atom tlenu od wzoru sumarycznego hematoporfiryny. Jeszcze bardziej ciekawy wynik dały pomiary widma absorbcyjnego obu związków. Widma te okazały się niemal identycznymi. Na tej podstawie *Marchlewski* wystąpił z twierdzeniem, że filoporfiryna i hematoporfiryna są związkami pokrewnymi, z czego należy wnosić o pokrewieństwie między macierzystymi substancjami tych związków, między chlorofilem i hemoglobina. Twierdzenie to wypowiedział *Marchlewski* w pracy opublikowanej wraz z *Schunckiem* (Liebigs Ann., 290, 306, 1896), ale sam *Schunck* w rok później (J. Soc. Chem. Ind., 1897,

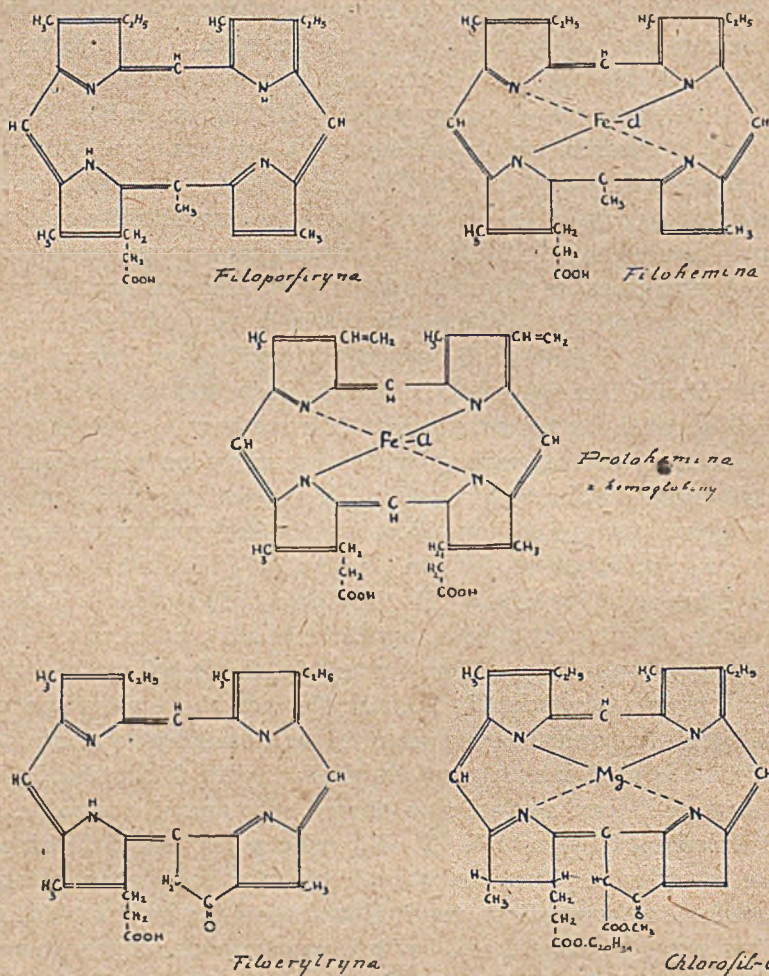
590) wyraził się o udziale Marchlewskiego w ten sposób: „The discovery was made in my laboratory, but the merit of it is chiefly due to my friend and former collaborator, Dr. Marchlewski“.

Kontynuacja tych badań potwierdziła w całej rozciągłości wyniki badań i wnioski Marchlewskiego. W tym czasie uzyskano z barwika krwi dwa typy pochodnych. Küster, utleniając heminę otrzymaną z hemoglobiny, uzyskał t. zw. kwasy hematynowe a Nencki i Zaleski doszli przez redukcję hematoporfiryny do mieszaniny alkilopiryli nazwanej hemopyrolem. Marchlewski zastosował metodę Küstera do filoporfiryny i otrzymał produkt identyczny z jednym z kwasów hematynowych (Rozprawy PAU, XLLL, Seria B, 1902). Próbkę pochodnej chlorofilu zwanej filocyjaniną (w dzisiejszej terminologii noszącej nazwę feoforbidu) przesłał Marchlewski do Petersburga Nenckiemu, który uzyskał z niej hemopyrol, a sam Marchlewski doszedł do hemopyrolu redukując filotaoninę (dziś noszącą nazwę chloryny). Pokrewieństwo strukturalne chlorofilu i barwnej komponenty hemoglobiny nie ulegało już wątpliwości. Wyniki swej współpracy na odległość opublikowali Nencki i Marchlewski wspólnie w Rozprawach krakowskiej Akademii Umiejętności (Tom XLI, Seria A).

Dalsze badania prowadzone przez Marchlewskiego aż do chwili wybuchu pierwszej wojny światowej, miały na celu głębsze wniknięcie zarówno w strukturę chlorofilu jak i części barwnej hemoglobiny. Z licznym gronem współpracowników, wśród których wymienić należy J. Buraczewskiego, J. Hetpera, W. Hildta, J. Z. Robla, T. Koźniewskiego, H. Małarskiego, J. Leśkiewicza i J. Rettingera, ogłosił Marchlewski w tym okresie czasu przeszło 60 publikacji z tej dziedziny, głównie w Rozprawach PAU i w Biochemische Zeitschrift. Zajmował się sprawą struktury poszczególnych komponent hemopyrolu, zagadnieniem jednolitości i struktury heminy, uzyskał szereg nowych pochodnych chlorofilu, badał ilościowy stosunek zachodzący między oboma odmianami chlorofilu występującymi w roślinach. Wraz z J. Z. Roblem wykazał, że filoporfiryna, będąca punktem wyjścia dla wszystkich jego badań nad chlorofilem, jest mieszaniną dwóch porfiryn. Rozbudował technikę badań widm absorbcyjnych, która przy identyfikacji i różnicowaniu pochodnych otrzymywanych w drobnych tylko ilościach, oddawała nieocenione usługi. Nie ograniczał się przy tym do badań w widmie światła widzialnego, ale wciągnął w zakres tej techniki również widmo pozafioletkowe. Bez przesady można powiedzieć, że Marchlewski stworzył i ugruntował podwaliny chemii chlorofilu, na których budować mogli jego kontynuatorzy rozporządzający lepszymi środkami materialnymi — R. Willstätter i H. Fischer. Całokształt ówczesnej wiedzy o chlorofilu zamknął March-

I e w s k i w monografii „Die Chemie des Chlorophylls“, której drugie wydanie ukazało się w r. 1909.

Pomiędzy wynikami uzyskanymi przez M a r c h l e w s k i e g o w tym okresie czasu, dwa zasługują na szczególną uwagę. Wraz z J. Z. R o b l e m zdołał wprowadzić w rdzeń filoporfiryny uzyskanej z chlorofilu atom żelaza, uzyskując w ten sposób żelaziporfirynę, którą nazwał



filohemina. Filohemina okazywała daleko idące podobieństwo do heminy, żelaziporfiryny uzyskanej z hemoglobiny. W ten sposób zostało osiągnięte przejście z pochodnych chlorofilu do pochodnych barwika brwi, będące jeszcze jednym pięknym dowodem bliskiego pokrewieństwa obu tych podstawowych dla życia związków chemicznych.

Z kału krów karmionych zieloną paszą wyosobnił Marchlewski pięknie krystalizujący związek, który nazwał filoerytryną. Związek ten wyosobnił również z żółci bydłowej a przeprowadzając badania na baranach z przetoką żółciową wykazał, że filoerytryna jest produktem przemiany chlorofilu w organizmie zwierzęcym, wydzielającym się z ustroju wraz z żółcią. Sam Marchlewski nie był w stanie wyjaśnić struktury filoerytryny. Zagadnienie to rozwiązał dopiero H. Fischer, przy czym wzór filoerytryny odegrał decydującą rolę w ustaleniu wzoru samego chlorofilu.

W toku swych badań nad chlorofilem i pochodnymi barwika krwi Marchlewski korzystał w szerokiej mierze z posługiwania się widmami pochłonnymi. Do analizy widmowej nabrał tak wielkiego zaufania, iż wierzył że odpowiednio rozbudowana może doprowadzić do wyjaśnienia problemów strukturalnych chemii organicznej, nie dających rozwiązać się innymi sposobami. W okresie międzywojennym, gdy okoliczności zmusiły Marchlewskiego do zaniechania dalszych badań nad chlorofilem na szerszą skalę, instytut Marchlewskiego został dostosowany przede wszystkim do badania widm pochłonnych światła pazafiolkowego. W ciągu piętnastu lat przebadał gruntownie widma kilkudziesięciu grup związków organicznych i Marchlewski wraz ze swymi współpracownikami, szczególnie z L. Kwiecińskim, W. Gabryelskim, W. Urbąńczykiem, R. Grünbaum i A. Boryńcem, ogłosił kilkadziesiąt prac z tej dziedziny. Wyniki tych badań nie ziściły pokładanych nadziei; znaczna część prac miała tylko znaczenie wartościowych przyczynków, jakkolwiek niektóre stały się punktem wyjścia dla nowych specjalnych problemów. Np. opisane przez Marchlewskiego i Wierzychowską charakterystyczne widmo pozafiolkowe zasad purynowych stało się podstawą nader pomyślowej metody, opracowanej przez doskonałego biochemika szwedzkiego Casperssona, pozwalającej wykrywać w preparatach mikroskopowych ilości kwasów nukleinowych leżące w rzędzie wielkości 10^{-11} mg. Samego Marchlewskiego badania widmowe skierowały ponownie ku dziedzinie, którą już raz owocnie poruszył w początku swej kariery naukowej, ku dziedzinie chemii cukrów.

Zagadnieniami strukturalnymi z zakresu chemii cukrów zajmował się Marchlewski podczas swych pierwszych badań nad naturalnymi glikozydami. Doszedł on wówczas do wniosku, że zachowanie się glikozydów wobec różnych odczynników można wytłomaczyć najlepiej przyjmując, iż cukier w glikozydach występuje w postaci odmiany pierścieniowej a nie w postaci łańcuchowej (J. Chem. Soc., 1893, 1137; Ber. Chem. Ges., 26, 2928, 1893; 28, 1622, 1895). Wniosek ten sformułował Marchlewski wcześniej, nim do analogicznego poglądu doszedł

E. Fischer. Dyskusja, jaka wywiązała się między Marchlewskim i Fischerelem, najprawdopodobniej zniechęciła naszego uczonego do dalszej samodzielnej pracy w dziedzinie, w której wówczas E. Fischer był już ustalonym, ogólnie respektowanym autorytetem. Do chemii cukrów powrócił Marchlewski dopiero w toku swych badań nad widmami absorbcyjnymi w świetle pozafioletowym. Wspólnie z L. Kwiecińskim zwrócił Marchlewski uwagę na to, że obojętne roztwory starannie oczyszczanych, wielokrotnie przekrystalizowanych cukrów, nie okazują wybiórczej absorbcji w widmie pozafioletowym, jaką musiałyby okazywać, gdyby w cząsteczce cukru występowała grupa karbonilowa, t. zn. gdyby cukier występował w postaci odmiany łańcuchowej. Na tej podstawie mógł Marchlewski wypowiedzieć dziś już ogólnie przyjęty pogląd, że większość cukrów nie tylko może występować w postaci układów pierścieniowych, ale że wogóle cząsteczki cukrów w zwykłych warunkach występują tylko wyłącznie w postaci pierścieniowej. Obserwacje te były punktem wyjścia dla rozległych badań nad zachowaniem się cukrów w roztworach kwaśnych i zasadowych oraz nad przekształceniami, jakim w tych warunkach cząsteczki cukru ulegają. Badania nad celulozą, którym oddawał się Marchlewski w ostatnich latach przedwojennych w związku z problemami przemysłowymi, były tylko dalszym naturalnym rozwinięciem na nowo wzbudzonych zainteresowań w zakresie chemii węglowodanów.

W całej twórczości naukowej Marchlewskiego uderza jako charakterystyczny rys stawianie pewnych ogólnych szerokich założeń, które Marchlewski następnie popiera nader szczegółowym, bardzo systematycznym gromadzeniem pojedynczych argumentów. W tym zakresie Marchlewski wykazał skrajną ścisłość i do każdego poszczególnego zagadnienia podchodził z wielu stron, rozpracowując je nader dokładnie. Poglądów swoich bronił z temperamentem, dawał się wciągać w dyskusje, w których występował niejednokrotnie zbyt gwałtownie wobec swych oponentów, ale raz przekonany o niesłuszności swego stanowiska podnosił chętnie zasługi i wartość swego przeciwnika. Imponującym było bogactwo pomysłów i oryginalne podejście do różnych zagadnień naukowych, cechujące Marchlewskiego, ale wobec poglądów nieugruntowanych był zawsze krytycznym i jakkolwiek sam kipiał od nadmiaru hipotez, nigdy nie podawał ich jako twierdzenie, dopóki nie mógł dostarczyć dowodów na nie, mimo iż o słuszności niejednokrotnie śmiałych swych hipotez był głęboko przekonany. Miara i waga były dlań zawsze ostatecznym i podstawowym kryterium.

Gdy w roku 1907 Marchlewski rozpoczął wykłady chemii ogólnej i fizjologicznej na Wydziale Lekarskim U. J., pojawienie się mło-

dego profesora na katedrze było prawdziwą rewelacją dla studentów medycyny. Wielki talent krasomówczy, nadzwyczajna jasność wykładu, łącznie z precyzją wypowiedzi uczyniły z wykładów Marchlewskiego atrakcję uniwersytecką. *M a r c h l e w s k i* nie uczył swych słuchaczy zastosowania chemii do celów lekarza praktyka, ale otwierał przed słuchaczem chemiczny światopogląd na zjawiska życia i to było czymś zupełnie nowym. Atrakcyjnymi pozostały wykłady Marchlewskiego aż do ostatnich lat, mimo że wiek i choroba utrudniały mu coraz to bardziej spełnianie obowiązków dydaktycznych. W pracowni nie zajmował się szczególnie praktycznym wykształceniem swych współpracowników, pozostawiał to swym doświadczonym starszym asystentom, dbając tylko osobiście o utrzymanie ogólnego kierunku badań, pomagając właściwym mu krytycyzmem i inspirując w chwilach, gdy młodemu adeptowi nauki brakowało sił i fantazji. Marchlewski potrafił być niejednokrotnie gwałtownym i swój pogląd krytyczny wyrażał czasami wobec uczniów w sposób drastyczny, ale gdy przekonał się o większej wartości swego współpracownika, umiał okazać wiele ludzkiej wyrozumiałości i dbałości o prywatne losy młodszego kolegi. Pod zewnętrzną formą pewnego rodzaju oschłości tkwił w Marchlewskim człowiek dostępny wszystkim ludzkim argumentom i wrażliwy na ludzkie słabości. Cecha ta uwydatniła się szczególnie wówczas, gdy w r. 1925 został dziekanem Wydziału Lekarskiego, a w ciągu następnych dwóch lat był dwukrotnie wybrany rektorem Uniwersytetu Jagiellońskiego. Otoczony opinią niedostępności *M a r c h l e w s k i* stał się niespodzianką dla młodzieży akademickiej. Interesował się wszystkimi szczegółami życia studentów, brał udział w zabawach studenckich i nie obniżając ani na chwilę swego autorytetu stał się bliskim przyjacielem młodzieży. Zresztą organizacja życia młodzieży nie była mu już uprzednio obcą, bowiem od r. 1923 do 1933 piastował godność pierwszego polskiego prezesa YMCA, a gmach tej instytucji w Krakowie w niemałym mierze jest jego dziełem.

Była już mowa o działalności organizacyjnej Marchlewskiego jako jednego z twórców naukowych instytutów rolniczych w Bydgoszczy i w Puławach. Jego gospodarcze zdolności znalazły również właściwy teren działania, gdy jako delegat walnego zgromadzenia do zarządu Polskiej Akademii Umiejętności brał udział przez długie lata w administracji majątków Akademii. Jako członek zarządu Fundacji Kurnickiej przez szereg lat miał pieczę nad majątkiem tatrzańskim tej instytucji. *M a r c h l e w s k i* nie traktował przyjętych na siebie godności czysto formalnie, ale starał się na każdym stanowisku okazać się rzeczywiście czynnym, toteż praca społeczna i organizacyjna zabierała mu wiele czasu utrudniając działalność naukową w tej skali, w jakiej uprawiał ją w młodszych latach.

Wieloletnia praca badawcza uwieńczona świetnymi wynikami, wielki charakter okazywany w zetknięciu z problemami społecznymi, gotowość z jaką podejmował się ciężkich zadań mających na celu dobro ogólne tworzyły dokoła Marchlewskiego atmosferę autorytetu, przed którym chylili głowę nawet jego przeciwnicy i który uznawali wszyscy swoi i cbcy. W uznaniu ogromnych zasług poniesionych dla Uniwersytetu Jagiellońskiego otrzymał M a r c h l e w s k i tytuł doktora medycyny honoris causa. W roku 1938 osiągnął jedną z najwyższych godności w świecie naukowym polskim, zostając wybrany wiceprezesem Polskiej Akademii Umiejętności. Wszystkie wybitniejsze towarzystwa naukowe polskie, jak Tow. Naukowe w Warszawie i we Lwowie, Polskie Tow. Chemiczne, Tow. Lekarskie krakowskie i lwowskie itd. wybierały go członkiem honorowym. Jako jedyny Polak zostaje wybrany członkiem honorowym Société Chimique de France, zostaje członkiem korespondentem Jugosłowiańskiej Akademii Nauk, Akademii Rolniczej w Czechosłowacji i Tow. Chemicznego Rumuńskiego. Zostaje dwukrotnie odznaczony krzyżem komandorskim orderu Polonia Retsituta i duńskim orderem Danebrog.

Mimo nawału pracy naukowej i społecznej M a r c h l e w s k i nie zaniedbywa kontaktu z literaturą i sztuką. Orientował się dobrze w bieżącej beletrystyce. Obdarzony dużą muzykalnością, w młodości swej grał na skrzypcach, a jakkolwiek później zarzucił uprawianie gry, to jednak starał się zawsze znaleźć czas na koncerty i na operę, którą szczególnie lubił. Prawdziwą jednak pasją M a r c h l e w s k i e g o było myślistwo, i polowanie było jego wytchnieniem. Tak jak D a v y u schyłku swego życia zawarł swe wieloletnie doświadczenie wędkarskie w „Salmonii“, tak i M a r c h l e w s k i marzył o książce, która miałaby zebrać jego łowieckie przeżycia.

Wieloletni pobyt w Anglii oderwał M a r c h l e w s k i e g o do pewnego stopnia od aktualnych zagadnień życia politycznego Polski, a praca organizacyjna i naukowa w Krakowie, aż do chwili wybuchu pierwszej wojny światowej absorbowowała go do tego stopnia, iż nie mógł myśleć nawet o aktywnym udziale w ówczesnym życiu politycznym. Okres niepodległości nasuwał jednak konieczność czynnego ustosunkowania się do zagadnień życia politycznego. M a r c h l e w s k i zajął tak wybitne stanowisko w kulturalnym życiu niepodległej Polski, iż nie mógł pozostać biernym widzem wobec rozgrywających się spraw i ścierających się poglądów i w r. 1924 przystąpił do Polskiego Stronnictwa Ludowego. Decyzja M a r c h l e w s k i e g o była wynikiem wielu lat rozważań i poddyktowana została szerszym i głębszym ustosunkowaniem się do zagadnień wsi polskiej. W r. 1910 M a r c h l e w s k i nabył kilkumorgowe gospodarstwo wiejskie w Kōnarach koło Mogilan, oddalone o kilkanaście kilometrów od Krakowa i pracy na roli z zapałem oddawał swe wolne

chwile. W ciągu lat następnych powiększył *Marchlewski* swą posiadłość drogą kupna sąsiadujących gruntów, ale gospodarstwo jego w Konarach nie wykroczyło poza rozmiary przeciętnego średniego gospodarstwa chłopskiego. *Marchlewski* jako gospodarz wiejski zbliżał się do chłopa, poznał jego troski i niedostatek, zaznajomił się gruntownie z problemami wiejskimi i wkraczając czynnie w życie polityczne, czuł się związanym z środowiskiem, któremu lata całe gorących zainteresowań ofiarował. Wkrótce znalazł się *Marchlewski* w szeregu czołowych członków stronnictwa, grupujących się dokoła prezesa *Witosa*. Wyrazem uznania i zaufania ze strony P. S. L. wobec *Marchlewskiego* był jego wybór na senatora R. P. Godność tę piastował *Marchlewski* od r. 1930 do 1935. W czerwcu 1930 r. *Marchlewski* był jednym z organizatorów kongresu Centrolewu w Krakowie i jednym z mówców na tym kongresie. Następstwa tego faktu nie dały długo czekać na siebie. Co prawda nie znalazł się *Marchlewski* pomiędzy innymi organizatorami politycznymi tego zjazdu, zamkniętymi w twierdzy w Brześciu, ale negatywne ustosunkowanie się władz administracyjnych i sfer rządowych coraz to bardziej dotkliwie dawało się we znaki uczonemu, szczególnie po r. 1935. *Marchlewski*, który zawsze stawiał ideały nauki ponad wszelkie względy partyjne, odczuwał boleśnie stwarzane mu w pracy naukowej i pedagogicznej przeszkody. Jasno przewidywał konsekwencje rządów przedwrześniowych, widział wyraźnie groźną sytuację zewnętrzną i wewnętrzną państwa, nie miał wątpliwości co do chwilowego wyniku zbliżającej się wojny polsko-niemieckiej, ale wierzył w lepszą przyszłość, która przyjdzie po klęsce wojennej i z rezygnacją wyczekiwał nadchodzącej zawieruchy. Doświadczenia polityczne czasów przedwrześniowych były dla *Marchlewskiego* źródłem wielkiej goryczy.

Gdy *Wilhelm Ostwald* porzuciwszy swe genialne prace fizyko-chemiczne zajął się biologią procesu badawczego i studiując życiorysy wielkich fizyków i chemików, starał się wniknąć w mechanizm twórczości naukowej, doszedł do sformułowania dwóch psychologicznych typów wielkich uczonych. Klasycy, zamknięci wyłącznie w kręgu swych dociekań, oderwani od życia i od otoczenia, powoli formułujący swe poglądy, publikujący z wielką ostrożnością i romantycy, badacze pełni inicjatywy, rzucający śmiało hipotezy pragnący podzielić się ze światem swymi zdobyczami i żyjący nie tylko nauką, ale i życiem zewnętrznym. *Marchlewski* niewątpliwie był typem romantyka naukowego, z temperamentem pokonującego przeszkody, radującego się zwycięstwem nie dla zwycięstwa samego, ale dlatego, że osiągnięte wyniki i zdobycze rozszerzają horyzont ludzkości, że stanowią dalszy krok na drodze do opanowania przyrody. Nauka i działalność uczonego nie była dla *Marchlew-*



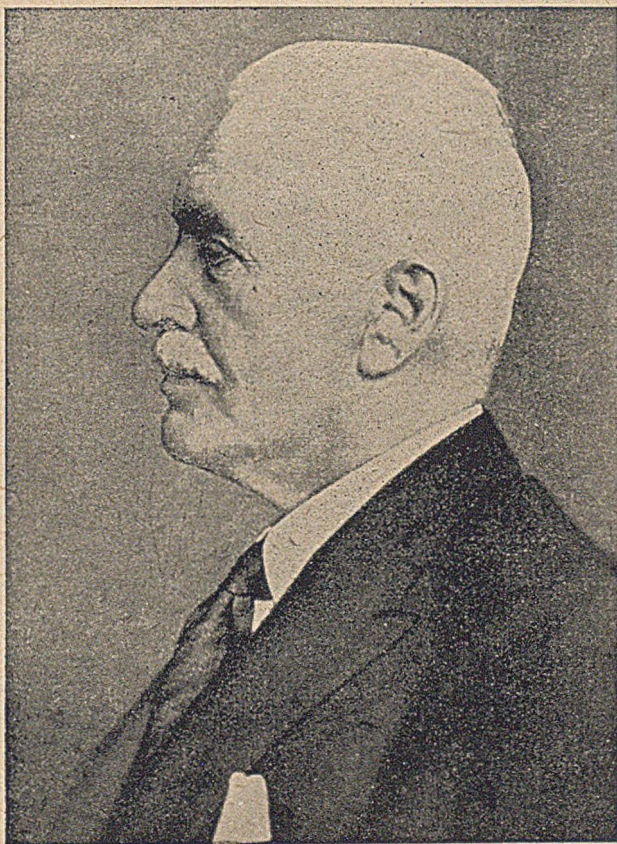
skiego celem samym w sobie, ale służbą dla społeczeństwa. Nad całokształtem dorobku jego naukowego i jego życia można umieścić jako hasło te same słowa *Kochanowskiego*, które umieścił na czele swej „Teorii jestestw organicznych“ pierwszy chemik fizjolog polski, *Jędrzej Śniadecki*:

„Służmy pocziwej sławie, a jako kto może
niech ku pożytkowi dobra spólnego pomoże“.

Résumé

L'auteur expose un aperçu de l'oeuvre et des merites scientifiques du Prof. L. Marchlewski, Membre d'Honneur de la Société Chimique de Pologne, défunt le 16 janvier 1946.

WACŁAW LEŚNIAŃSKI
PROF. IGNACY MOŚCICKI
(1867—1946)



Wśród polskich chemików-technologów ubiegłego pięćdziesięciolecia naczelne miejsce zajmuje postać prof. Ignacego Mościckiego. Wybitny umysł twórczy, szeroka działalność techniczna i wynalazcza, a nadto ujmująca skromność i bezinteresowność uczonego, zjednały mu ogólny szacunek w gronie chemików i serdeczne przywiązanie wśród tych, którym przypadło zetknąć się z nim bezpośrednio przy pracy w nauce lub przemyśle.

Syn powstańca, Faustyna Mościckiego i Stefanii z Bojanowskich, urodził się 1 grudnia 1867 r. w Mierzanowie, ziemi Płockiej. Lata dziecięce spędził w Mierzanowie, Klicach, na koniec w Skierbieszowie na Lubelszczyźnie, dokąd przenieśli się jego rodzice

w 1878 roku. Szkoły średnie ukończył w Warszawie, poczem rozpoczął studia chemiczne w Politechnice w Rydze, gdzie przebywał od 1887 do 1891 r. Z tego czasu pochodzi jego pierwsza praca, ogłoszona jako rozprawa dyplomowa z zakresu syntezy organicznej wspólnie z prof. B i s c h o f f e m w r. 1892. Po krótkim pobycie w Warszawie młody inżynier wyjeżdża z świeżo poślubioną małżonką, M i c h a l i n ą z C z y ż e w s k i c h, na tułaczkę zagranicę, aby uniknąć prześladowań rządu carskiego za udział w wolnościowych ruchach akademickich i społecznych. Pierwszy etap tej tułaczki przypada na Londyn (1892 do 1897). Tam zaledwie okres jednego półrocza może M o ś c i c k i poświęcić studiom w Technical College Finsbury. Wnet bowiem troski materialne zmuszają go do zarzucenia pracy naukowej a podjęcia pracy zarobkowej w stolarstwie. Tylko dorywczo, w wolniejszych chwilach, wertuje pisma i dzieła naukowe w Patent-Library. Przyjaciele, widząc tak nieodpowiednie warunki dla rozwoju utalentowanego inżyniera, umożliwiają mu objęcie stanowiska asystenta przy katedrze fizyki w Uniwersytecie w Fryburgu szwajcarskim, pozostającej wówczas pod kierownictwem prof. J ó z e f a K o w a l s k i e g o. W tym zakładzie w ciągu okresu 1897 do 1901 uzupełnia M o ś c i c k i swą wiedzę rozległymi gruntownymi studiami. Korzystając z bogatych urządzeń uczelni i szerokiej swobody udzielonej przez prof. K o w a l s k i e g o, oddaje się z zapałem pracy doświadczalnej i eksperymentuje zawzięcie specjalnie w dziedzinie elektryczności, przez co zdobywa podstawy do przyszłych prac wynalazczych w elektrochemii technicznej i także w elektrotechnice.

W tym czasie przeprowadza M o ś c i c k i pierwsze doświadczenia własnego pomysłu, dotyczące aktualnego wówczas problemu wiązania azotu atmosferycznego. Wyniki tych wstępnych eksperymentów pozwalały żywić nadzieję na możliwość fabrykacji kwasu azotowego z powietrza na drodze elektrotermicznej. Aby zająć się wyłącznie tym zagadnieniem porzuca M o ś c i c k i w r. 1901 stanowisko asystenta, a dalsze badania prowadzi przy pomocy powołanego w tym celu Komitetu Inicjatywy, utworzonego staraniem i funduszami grupy miejscowych Polaków. Rząd kantonalny oddaje mu bezpłatnie do dyspozycji obszerne laboratorium, zaopatrzone bogato w aparaturę i dopływ energii elektrycznej. W rezultacie nowych prób dochodzi M o ś c i c k i do wydajności 52 g HNO_3 z jednej kilowatgodziny za pomocą łuku wytworzonego prądem zmiennym o napięciu 50.000 V i natężeniu 0,05 A, oraz częstości od 6.000 do 10.000 zmian na sekundę. Te zachęcające wyniki nakazywały przejść do doświadczeń na skalę półtechniczną. Dla ich sfinansowania powstaje spółka „Société de l'acide nitrique à Fribourg“ z kapitałem przeważnie polskim w wysokości 90.000 fr. szw. M o ś c i c k i, jako jej techniczny dyrektor, dokonuje teraz decydującego wysiłku dla technicznego opanowa-

nia problemu, stosując piec o mocy 25 KW. Ten okres zmagania z przeciężaniem trudności pozwala Mościckiemu zdobyć wewnętrzne przeświadczenie o wartości własnych sił dla twórczej pracy technologicznej. Przy opracowaniu zasadniczego tematu musi bowiem rozwiązywać ponadto szereg zagadnień ubocznych, głównie z dziedziny elektrotechniki; doprowadziły one między innymi do wynalazku kondensatorów na wysokie napięcia. Dla eksploatacji tych patentów elektrotechnicznych powstaje osobna fabryka pod nazwą „Société générale à condensateurs électriques à Fribourg“, która podejmuje wyrób kondensatorów i w ten sposób daje rekompensatę za zawiedzione nadzieje na realizację budowy fabryki kwasu azotowego metodą Mościckiego. Oto bowiem mimo udanych doświadczeń na modelowym urządzeniu do wyrobu kwasu azotowego, ustawionym w 1903 r. w Fryburgu i mimo korzystnej ekspertyzy przeprowadzonej na 100-konnym modelu fabryki w Vevey, przed przystąpieniem do budowy wielkiej fabryki kwasu azotowego w r. 1904, kiedy nadeszły wieści o skuteczniejszym piecu do utleniania azotu pomysłu prof. Birkelanda, Mościcki uznaje się chwilowo za zwyciężonego i sam odradza budowę fabryki, opartej na dotychczasowym systemie. Niemniej jednak nie rzuca tematu, ale postanawia szukać korzystniejszego rozwiązania. Z rozważań nad stanem równowagi reakcji utlenienia azotu wysnuwa Mościcki wniosek, iż dla uzyskania możliwie wysokiego stężenia tlenków azotu jest potrzebny płomień o wąskiej strefie wysokiej temperatury, zamiast dotychczas używanego przezeń łuku, w którym obok przestrzeni o wysokiej temperaturze znajdowała się szeroka sfera pośrednich temperatur, powodująca wtórny rozkład wytworzonego tlenku azotu. Tak powstała idea zastosowania wirującego płomienia łuku, wytworzonego prądem zmiennym w polu magnetycznym, a więc wąskiej tarczy płomiennej o jednej strefie wysokiej temperatury, na miejsce spokojnego zwyczajnego płomienia, posiadającego szeroką skalę stopniowo opadających temperatur. Powietrze, przechodzące przez tę wąską tarczę płomienia wytwarza tlenki azotu, które opuściwszy sferę łuku ochładzają się szybko poniżej temperatury sprzyjającej powtórnemu ich rozkładowi na elementy. Realizacja tego pomysłu wymagała długotrwałych prób, w ciągu których Mościcki konstruuje i opatentowuje cztery typy pieców, opartych na zasadzie wirującego płomienia, a zarazem rozwiązuje szereg trudności technicznych z tym związanych. W nowym piecu uzyskano wydajność tlenków w przeliczeniu na koszt energii elektrycznej równą wydajności pieca Birkelanda, lecz przy dwukrotnie wyższym stężeniu. Wyniki te umożliwiły przystąpienie w r. 1908 do budowy dużej fabryki na 2000 KW w Chippis dla firmy Aluminium Industrie A. G. w Neuhausen w Szwajcarii. Zakład ten jako pierwszy w świecie rozpoczął w r. 1910 produkować stężony kwas azotowy z powietrza metodą ele-

ktrotermiczną, podczas gdy wcześniej zbudowana fabryka Birkelanda mogła wytwarzać tylko azotany i bardzo rozcieńczony kwas. W ciągu kilku lat produkcję zakładów w Chippis zwiększono dziesięciokrotnie.

Prócz konstrukcji pieca zagadnienie azotowe wymagało jeszcze całkowitego opracowania sprawy absorpcji dwutlenku azotu w wodzie, celem wytwarzania kwasu azotowego. Znane współczesne urządzenia absorbcyjne dawały wyniki niezadowolające i okazała się potrzeba rozwiązania zagadnienia w sposób zasadniczy. Na drodze rozważań teoretycznych i celowo pomyślanych eksperymentów ustalił M o ś c i c k i warunki dokładnej absorpcji rozcieńczonych gazów w kolumnach, wypełnionych drobnoziarnistym materiałem, okresowo zatapianym cieczą absorbującą, uzyskując znaczną oszczędność potrzebnej pojemności wież pochłaniających. Pierwsza instalacja laboratoryjna z r. 1908 złożona z 7 wież szklanych średnicy 20 cm, wykazała skuteczność metody i dzięki pomyślnej ekspertyzie stała się podstawą dla dalszych ulepszeń w skali półtechnicznej. Ulepszony model, dla przerobu 100m³ gazów reakcyjnych na godzinę, posiadał 7 wież kamionkowych średnicy 60 cm, a stosował warstwę wypełnienia szerokości 15 cm i wysokości czynnej około 60 cm, zalewaną okresowo w sposób automatyczny. Zbudowane według tego modelu wieże fabryki w Chippis miały średnicę 144 cm przy 6 m wysokości i pracowały wypełnieniem szerokości 30 cm, stosując krzyżujący kierunek przepływu cieczy absorbującej z kierunkiem prądu gazów pochłanianych. Osiągano w tych wieżach stężenie 50% kwasu azotowego. Dla dalszej produkcji stężonego kwasu poddawano go koncentrowaniu za pomocą oddziaływania kwasu siarkowego, przyczem odnośne urządzenie zaprojektował M o ś c i c k i już podczas budowy fabryki w Chippis.

Równoległe z pierwszymi próbami nad wytwarzaniem tlenu azotu prowadził M o ś c i c k i wstępne doświadczenia, zmierzające do wiązania azotu w atmosferze par węglowodorowych i stwierdził wówczas możliwość otrzymywania cyjanowodoru na drodze elektrotermicznej. Po wypróbowaniu swego pieca z płomieniem wirującym wraca M o ś c i c k i do pomysłu syntezy cyjanowodoru i wspólnie z dr K. J a b ł c z y ń s k i m rozwija to zagadnienie. W modelowej fabryczce (50 KW) w Neuhausen stwierdza pod koniec 1912 r. możliwość użycia pieca elektrycznego do syntezy cyjanów i opracowuje szczegóły tej fabrykacji, a w szczególności sposób otrzymywania wyjściowej mieszaniny gazowej i skuteczne usuwanie nadmiernego wodoru z obiegu gazów krążących w zamkniętym kole cyjanowym. Wyniki tych doświadczeń zostały zrealizowane w skali fabrycznej dopiero po powrocie M o ś c i c k i e g o do kraju, a mianowicie w fabryce „Azot“ pod Jaworzniem, uruchomionej z końcem 1921 r.

Okres działalności wynalazczej M o ś c i c k i e g o na terenie Szwajcarii zakończył się z rokiem 1912. W przeciągu 11 lat, poświęconych

tam samodzielnej pracy twórczej, a uwiecznionych szeregiem patentów i wykonanych projektów fabrycznych, zdobył Mościcki rzadko spotykane doświadczenie technologa-chemika i elektrotechnika. Była to praca różnorodna, która wymagała nie tylko opracowania teoretycznych podstaw i rozwiązania samego problemu, ale także realizacji w skali technicznej zdobytych pracą laboratoryjną nowości, przy czym trzeba było wchodzić w najdrobniejsze szczegóły, jakich wymagała budowa i uruchomienie zaprojektowanej fabryki. Toteż ten okres swej pracy w Szwajcarii uważał Mościcki za szkołę twórczej działalności technologicznej, szkołę bardzo kosztowną, bo na same doświadczenia fryburskie zużyto ponad 500.000 franków szw., uzyskanych co prawda ze sprzedaży patentów i udzielonych licencji.

Powołany na katedrę Elektrochemii i Chemii Fizycznej do Politechniki Lwowskiej opuszcza Mościcki z końcem 1912 r. Szwajcarię i przenosi się do Lwowa, przywożąc kilkanaście ton aparatury pozostającej po badaniach fryburskich. W nowych warunkach, znalazłszy się w kraju mało uprzemysłowionym, pozbawiony dotychczasowych środków na finansowanie dalszych badań, nie od razu może jednak rozwinąć z powrotem przerwana działalność wynalazczą tymbardziej, że niebawem wybuch pierwsza wojna światowa, w czasie której powoli odsłaniają się perspektywy odzyskania wolnej ojczyzny. W tym czasie w grupie niepodległościowców styka się prof. Mościcki z pionierami ówczesnego przemysłu gazowo-naftowego, inż. Władysławem Szaynokiem i inż. Marianem Wieleżyńskim i głównie dzięki ich pomocy tworzy w jesieni 1916 r. placówkę badawczą dla najważniejszego w dawnej Galicji przemysłu, a mianowicie naftowego, pod postacią spółki udziałowej „Metan”. Jako udziałowców dobrano grono osób, dających gwarancję, że nie dla samych zysków materialnych finansują nowe przedsięwzięcie, lecz że zdają sobie sprawę z istotnych celów instytucji, przeznaczonych do rozwinięcia prac badawczych, celem rozbudowy samodzielnego przemysłu chemicznego w wolnym państwie polskim. Stanąwszy na czele spółki wspólnie z dr Kazimierzem Klingiem, profesorem Uniwersytetu, rozbudowuje ją stopniowo, organizuje pracownie i inicjuje szereg prac nad zagadnieniami naukowo-technicznymi, zmierzając do stworzenia atmosfery pracy dla rozwoju niezależnego przemysłu własnymi siłami. W celu szerzenia myśli technologicznej zakłada w r. 1917 miesięcznik „Metan”, poświęcony początkowo szczupłemu zakresowi przemysłu gazowo-naftowego, a z chwilą, gdy spółka zaczęła rozszerzać swe zainteresowania także na inne działy technologii, przekształca go w r. 1920 na „Przemysł Chemiczny”, który pod redakcją prof. Klinga był do roku 1939 głównym pismem technologicznym w Polsce. Stopniowa i od pierwszych chwil zamierzona zamiana kierunku prac badawczych na co-

raz szersze dziedziny całej technologii chemicznej wyraziła się w objęciu przez Mościckiego w roku 1921 katedry Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Elektrochemii Technicznej, jako bardziej właściwej dla jego uzdolnień, niż pierwotna katedra Chemii Fizycznej. Zaznaczyła się ta tendencja przede wszystkim w przekształceniu w r. 1922 „Metanu“ z spółki prywatnej w stowarzyszenie o charakterze społecznym, pod nazwą „Chemiczny Instytut Badawczy“, którego głównym celem było popieranie pracy twórczej w polskim przemyśle chemicznym i którego dochody były w całości obracane na te cele i na budowę instytutu. Stworzenie centralnej instytucji dla rozwoju rodzimej twórczej myśli badawczej na polu technologii chemicznej i dla rozbudowy i wyzwolenia przemysłu polskiego z władzy obcego kapitału, a dalej zapewnienie tej instytucji trwałych podstaw i uniezależnienie jej od krępującej myśli badawczą biurokracji stało się naczelnym zadaniem życiowym Mościckiego. W tym celu dąży do przeniesienia Instytutu do Warszawy na nowe, przyznane w 1922 r. przez Skarb Państwa, tereny budowlane, gdzie dzięki pomocy Polaków Amerykańskich, Towarzystwa Obrony Przeciwgazowej oraz szeregu firm krajowych został wzniesiony w latach 1925/27 gmach Instytutu. Z przeniesieniem Instytutu do Warszawy przewiduje Mościcki konieczność objęcia katedry Elektrochemii w Politechnice Warszawskiej, dokąd zostaje powołany w r. 1925, lecz na razie nie mając ukończonego w Instytucie warsztatu pracy pozostaje nadal, już jako profesor kontraktowy, w zakładzie lwowskim. W tym stanie spraw instytutowych, w momencie wykańczania budowy nowego, umiłowanego warsztatu pracy technologicznej, w lecie 1926 r. nastąpił wybór Mościckiego na prezydenta Rzeczypospolitej. Odrywał go od bezpośredniej pracy twórczej w dziedzinie wynalazczej, ale jak się zdawało dawał mu możliwość ostatecznego utrwalenia bytu Instytutu i możliwość decydującego wpływu na rozwój przemysłowy Polski. Wpływ ten wyzyskał istotnie, zapewniając finansowe podstawy Chemicznego Instytutu Badawczego i przyczyniając się twórczo do rozbudowy polskiego przemysłu chemicznego w okresie swej kadencji.

Jako osobny rozdział działalności technicznej Mościckiego trzeba przypomnieć jego pracę na stanowisku dyrektora Państwowej Fabryki Związków Azotowych w Chorzowie w okresie od 1922 do 1926 r. Objęcie w posiadanie Górnego Śląska, przyznanego traktatem Wersalskim, wymagało przejęcia przez rząd polski potężnej fabryki chemicznej azotniaku. W tym celu desygnowano prof. Mościckiego, który zastał olbrzymie zakłady pozbawione całego personelu fachowego i kierowniczego, liczącego blisko 200 osób. Fabrykę objęto ogołoconą z planów, instrukcyj, niektórych urządzeń, surowców, a nawet ludzi, prócz polskiej załogi robotniczej, wątplącej jednak w wartość polskich sił inżynierskich. Mimo ogólnej niewiary w uruchomienie w tych warunkach potężnych zakła-

dów, Mościcki z gronem swych współpracowników, w przeciągu krótkiego czasu wznawia produkcję, a wnet rozpoczyna krytyczne rozpatrywanie niemieckich urządzeń i procesu produkcyjnego, doprowadzając do ulepszeń produkcji i do jej zwiększenia z 70.000 t. rocznie w okresie rządów niemieckich do 170.000 t. w rękach polskich. Z inicjatywy prof. Mościckiego powstają w Chorzowie nowe działy produkcji związków azotowych, poza azotniakiem. Praca w fabryce Chorzowskiej zasługuje na uwagę z tego powodu jeszcze, że Mościcki równocześnie nie zaniedbywał swej pracy w Politechnice i w Instytucie, umiając dzielić czas i umysł na szereg zajęć tak różnorodnych.

Na takim więc tle rozwijała się działalność naukowo-techniczna Mościckiego na ziemi polskiej od roku 1912 do 1926. Chcąc zestawić jego dorobek naukowy w tym okresie musimy podzielić go na szereg działów, nie uwzględniając chronologicznego następstwa. Zasadniczo w pracy wynalazczej Mościckiego, prowadzonej niemal wyłącznie w ramach Chemicznego Instytutu Badawczego, wyróżnić można dwa wielkie działy: technologii nieorganicznej wraz z elektrochemią i dział technologii bituminu naftowego i pokrewnych. Pomysły i wyniki swych badań ujmował Mościcki najczęściej w zgłoszenia patentowe, stanowiące przykład doskonalej analizy zjawisk przebiegających w aparaturze technicznej. Ich studium uczy technologicznego ujęcia procesów chemicznych i może być źródłem nowych pomysłów. Niestety wiele pomysłów zawartych w tych pismach patentowych zostało wyzyskanych i rozszerzonych przez obce ręce; zwłaszcza w przemyśle niemieckim spotykamy wiele pomysłów wziętych z prac Mościckiego, oczywiście bez podania źródła.

PRACE Z ZAKRESU TECHNOLOGII NIEORGANICZNEJ

Z przemysłem kwasu azotowego, główną dziedziną prac Mościckiego w okresie szwajcarskim, wiąże się kilka dalszych wynalazków, dokonanych już w kraju. Należy tu przede wszystkim ciągła metoda koncentrowania kwasu azotowego działaniem stężonego kwasu siarkowego w kamionkowej kolumnie deflegmacyjnej zasilanej od góry mieszaniną obydwu kwasów, za pomocą doprowadzanych w połowie wysokości kolumny ogrzanych par rozcieńczonego kwasu azotowego. Istotą wynalazku polega na wyzyskaniu termicznego efektu mieszania się wody zawartej w parach rozcieńczonego kwasu azotowego ze stężonym kwasem siarkowym. W ten sposób zrealizowano problem ogrzewania wewnętrznej kolumny deflegmacyjnej, koniecznego dla uzyskania spadku temperatury między dolną, a górną częścią aparatu. Dla usunięcia resztek kwasu azotowego z odpływającego u dołu rozcieńczonego kwasu siarkowego prze-

puszcza się przez dolną część kolumny strumień pary wodnej. Uchodzące górą pary dają po wykropleniu 98% kwas azotowy.

W związku z zagadnieniem koncentracji kwasu azotowego pozostaje metoda odparowywania w aparatach metalowych cieczy nagryzających metale. Oryginalny ten sposób opiera się na wyzyskaniu zjawiska Leidenfrosta, w którym ciecz stykając się z silnie przegrzаныmi powierzchniami, utrzymuje się w stanie sferoidalnym, nie zwilżając ich. Przez stałe utrzymywanie powierzchni metalicznej we wszystkich jej punktach w temperaturze nieco wyższej od temperatury wrzenia danej cieczy, uniemożliwia się zwilżanie metalu cieczą, a tym samym nagryzanie metalu. W ten sposób okazało się możliwe odparowywanie kwasu azotowego w naczyniach żelaznych, przy ogrzewaniu ich parą wodną pod ciśnieniem. W dwóch patentach odnoszących się do tej metody podaje M o ś c i c k i techniczne warunki, konieczne do uzyskania potrzebnego efektu. Ponadto w osobnej publikacji wyjaśnia bliżej zjawisko Leidenfrosta, przytaczając wyniki pomiarów t. zw. granicznych temperatur zwilżania szeregu metali w wodzie i kilkunastu cieczach organicznych. Uwagi godną jest prostota i celowość eksperymentów obmyślonych przez niego dla udowodnienia tezy.

Do tej samej dziedziny można zaliczyć metodę jednoczesnego wytwarzania kwasów azotowego i siarkowego na drodze termicznej w paleniskach, zasilanych pyłem węglowym lub koksowym z dodatkiem siarki, stosując silne podgrzanie powietrza potrzebnego do spalania i gwałtowne oziębianie samego końca płomienia. W ten sposób osiąga się tak wysoką temperaturę płomienia, że część powietrza przechodzi w tlenki azotu, które jednak wskutek gwałtownego ochłodzenia nie ulegają już wstecznemu rozkładowi; zarazem siarka przechodzi w dwutlenek, który dzięki obecności tlenków azotu utlenia się do bezwodnika kwasu siarkowego. Tą drogą oprócz wyzyskania energii cieplnej płomienia do celów ogrzewniczych otrzymuje się spaliny, z których można w urządzeniach absorbcyjnych wytworzyć mieszaninę kwasów azotowego i siarkowego. Pomysł stanowi typowy przykład patentu kombinacyjnego, w którym przez połączenie kilku znanych czynników zostaje osiągnięty nowy, nieznany efekt techniczny. W opisie patentowym podano przykłady urządzeń, mogących służyć do wykonywania tej metody.

Genetycznie z przemysłem związków azotowych pozostaje również w łączności aparat do odpędzania i deflegmacji parowych składników z półpłynnych mas reakcyjnych sposobem ciągłym. Pomysł tej aparatury wynikał z problemu zmydlania cyjanków, jaki powstał przy budowie fabryki „Azot“ w Jaworznie. Urządzenie miało służyć do odpędzania amoniaku, powstającego przy zmydlaniu zawiesistego szlamu cyjanku wapniowego zadanego mlekiem wapiennym. M o ś c i c k i stosuje

w tym celu aparat złożony z rury poziomej, ogrzewanej parą na zasadzie przeciwprądu, przy czym rura reakcyjna jest podzielona na szereg komór za pomocą licznych pionowych tarcz, osadzonych na poziomym wale obrotowym, biegnącym przez długość rury tak, że odległość między brzegami tarcz a ścianą rury w przestrzeni parowej jest większa, od takiejże odległości w przestrzeni przeznaczony dla płynu. Dzięki temu osiągnięto znaczne zwiększenie powierzchni zetknięcia fazy parowej z cieczą w porównaniu ze zwyczajnie używanymi aparatami odpędowymi dla amoniaku. Czas potrzebny dla całkowitego odpędzenia lotnych produktów reakcji można dowolnie regulować przez dobór szybkości obrotu wału. Aparat ten został użyty w Chemicznym Instytucie Badawczym dla studium reakcji między zawiesiną gipsu w wodnym amoniaku doprowadzaną na jednym końcu, a płynącym w przeciwprądzie do niej strumieniem pary wodnej i dwutlenku węgla dopuszczanym od drugiego końca; w rezultacie otrzymywano w ten sposób roztwór siarczanu amonowego z wydajnością niemal teoretyczną.

Z przytoczonym wynalazkiem stoi w bezpośredniej łączności metoda i urządzenie do zagęszczania i skraplania amoniaku z par amoniakalnych, zawierających parę wodną. Istota tego pomysłu polega na odpędzaniu amoniaku w kolumnie deflegmacyjnej pracującej pod tak dużym ciśnieniem, by w chłodnicy złączonej z kolumną zbierał się stężony amoniak w postaci skroplonej.

Do grupy wynalazków dotyczących wyłącznie aparatury chemicznej należy metoda osuszającego rozpylania roztworów ciał stałych za pomocą strumienia gazu, zawierającego domieszkę rozdrobnionej substancji stałej, najczęściej tej samej substancji, której roztwór zamierzamy osuszyć. Specjalnie sposób ten nadaje się do uzyskiwania w stanie stałym i suchym takich ciał, których zagęszczone roztwory ulegają łatwo rozkładowi przy usiłowaniu ich ostatecznego zagęszczenia w zwyczajnych warunkach drogą odparowania do sucha. W takich wypadkach przez podgrzanie najpierw roztworu w temperaturach dopuszczalnych z uwagi na groźący rozkład i następne rozpylenie zagęszczonego roztworu w strumieniu obojętnego i silnie ogrzanego gazu, zawierającego zawiesinę suchej substancji, uzyskuje się bardzo szybkie, momentalne odparowanie kropelek zagęszczonego roztworu na wielkich powierzchniach dodanego pyłu. Metodę opisaną użyto do odwodnienia alunu amonowo-glinowego z jego podgrzanych roztworów. Nadaje się ona także do osadzenia azotanu amonowego na stałym chlorku potasowym, celem wyrobu mieszanego nawozu azotowo-potasowego.

Do przemysłu nawozów sztucznych należy także patent wyrobu sztucznej tomasyny.

Wreszcie z przemysłem nieorganicznym związana jest metoda otrzymywania chloru z chlorowodoru. Chodziło tu o regenerację chloru z odpadkowego chlorowodoru, tworzącego się w reakcji chlorowania gazów ziemnych. Zamiast używanej metody Deacona, wymagającej katalizatorów, niestety zbyt łatwo lotnych w wyższych temperaturach, stosującej zresztą reakcję przebiegającą korzystniej w temperaturach około 400°, proponuje M o ś c i c k i rozkład chlorowodoru w wysokich temperaturach, około 1500°, uzyskiwanych przez spalanie gazu ziemnego na wielkich powierzchniach ogniotrwałego wypełnienia kolumny reakcyjnej. Zmieszanie gazu palnego z powietrzem odbywa się wewnątrz warstwy wypełnienia, wskutek czego uzyskuje się spokojne spalanie powierzchniowe, dające wysoką temperaturę, potrzebną do rozkładu chlorowodoru, który wchodzi do kolumny zmieszany albo z gazem ziemnym, albo w mieszaninie z powietrzem. Zawarty w produktach reakcji chlor, po oddzieleniu od innych składników zużywa się do chlorowania metanu w głównej instalacji, zaś nadmiar chlorowodoru uchodzący z kolumny rozkładowej włącza się do powrotnego obiegu z świeżym chlorowodorem, opuszczającym kolumnę chlorowania.

PRACE Z ZAKRESU ELEKTROCHEMII

Do prac elektrochemicznych przeprowadzonych w Szwajcarii przyłącza się kilka wynalazków dokonanych z tej dziedziny już za czasu pobytu w Polsce. Z praktycznych względów na pierwszym miejscu należy wymienić piec elektryczny do wytwarzania karbidu sposobem ciągłym, wynalazek ten bowiem znalazł zaraz zastosowanie w zakładach Chorzowskich. W karbidowni zakładów Chorzowskich zastał M o ś c i c k i piece owalne o 7500 KW mocy, które w ciągu niespełna roku ulegały przepaleniu, z reguły w tych punktach, które leżały najbliżej jednej z trzech środkowych elektrod. Stanowiło to duże przeszkody ruchu, pomijając koszt częstej przebudowy i utrzymywania rezerw. Analizując bliżej proces przebiegu prądu w dotychczasowych piecach, M o ś c i c k i ustalił przyczyny niekorzystnego rozmieszczenia temperatur wewnątrz tych urządzeń, wynikające z wadliwej formy dna pieca, odgrywającego rolę przeciwelektrody. Na podstawie gruntownego przemyślenia istoty procesu zaprojektował nowe urządzenie prostokątnego pieca trójfazowego, znamienne specjalnym kształtem dna pieca, stanowiącego przeciwelektrodę. Dno to posiada występy skierowane w stronę leżących nad nimi elektrod, przez co linie wyładowania prądu skupiają się właśnie na tych wystęпах, dając bardziej jednolitą gęstość prądu, a w konsekwencji i jednostajniejsze rozmieszczenie temperatur, wskutek uniknięcia bezużytecznego rozpraszania prądu. W konstrukcji pieca zostały przewidziane obok

otworów spustowych dla węgliku wapnia, oddzielne odpływy dla ubocznie powstającego żelazokrzemu, przez co można otrzymywać główny produkt w stanie znacznie czystszy, niż w piecach dawniejszych. Wprowadzenie nowego typu pieca pozwoliło stwierdzić, że rzeczywiście okres życia jednostki piecowej podniósł się do 45 miesięcy, a moc ponad 10.000 KW, dzięki czemu koszty produkcji karbidu znacznie się zmniejszyły. Przekształcenie według tych zasad wszystkich pieców karbidowych stało się pierwszym wielkim elementem gospodarczego powodzenia Chorzowa.

Interesujący i wielce dla ówczesnych trudności Instytutu znamienny jest los pomysłu urządzenia do elektrolizy chlorków alkalicznych, opatentowanego w r. 1927. Mościcki proponuje elektrolizery o katodzie obrotowej, złożonej z szeregu pionowych tarcz żelaznych lub sporządzonych z innego trudno amalgamującego się metalu i zanurzonych w swej dolnej części w korytkach z przepływającą rtęcią, dzięki czemu powierzchnia tarcz pokryta ciągle odnawiającą się warstewką rtęci wzgl. amalgamatu w części górnej, zawierającej solankę, gromadzi się i wiąże metal alkaliczny, odprowadzając go z powrotem do warstwy rtęci w dolnych korytkach. W celu rozkładu wytwarzającego się amalgamatu, rtęć przepływa w sposób ciągły przez urządzenie dodatkowe, gdzie z wodą odbywa się rozkład amalgamatu na roztwór ługu alkalicznego i oddzielnie zbierany wodór. Próbnny aparat ustawiony w pracowni Mościckiego we Lwowie był w ruchu przez krótki czas i wskutek odbywającego się w tym czasie przeniesienia Instytutu do Warszawy nie został z powrotem uruchomiony, głównie dla braku wystarczającej ilości rtęci, potrzebnej także do innych celów. Tak więc dalsze opracowanie i wykończenie zagadnienia poszło w odwłokę. Tymczasem temat był podjęty przez fabryki niemieckie i, jak się dowiadujemy w publikacjach amerykańskich, w czasie ostatniej wojny opracowano w Niemczech nowy typ elektrolizerów, które w swej konstrukcji są identyczne z opisem patentowym Mościckiego, a zostały zainstalowane w czterech fabrykach, między innymi w Birawie pod Kędzierzynom.

Z dziedziną elektrochemii łączą się dwa patenty, dotyczące procesów elektroosmotycznych. Pierwszy z nich nosi tytuł „Metoda wydzielania ciał stałych, jak parafiny, asfaltów i tym podobnych, z cieczy bardzo źle przewodzących lub wcale nie przewodzących elektryczności“. Chodzi tu o poddawanie ropy naftowej, jej redukatów lub destylatów działaniu jednokierunkowego prądu stałego lub pulsującego, o napięciu przewyższającym 1000 wolt, ewentualnie w obecności bardzo małych dodatków ciał, lub roztworów, tworzących w danym ośrodku odpowiednie jony. W wyniku zastosowania prądu o napięciu dziesiątek tysięcy wolt możliwe się okazało wydzielanie parafiny wzgl. asfaltu z surowców naftowych. Drugi patent zastrzega metodę wydzielania ciał stałych zawartych w formie zawiesin

koloidalnych w cieczach niemieszających się z wodą i praktycznie nieprzewodzących prądu, przez elektroosmozę w obecności dodatku pewnych niewodnych związków, wytwarzających jony w danym środowisku niewodnym. Jako takie dodatki mogą służyć małe ilości niektórych kwasów organicznych, np. octowego, albo roztwory wodorotlenków alkalicznych lub chlorku cynkowego w cieczach organicznych, niewodnych. W ten sposób można wydzielić z trudno filtrującego się oleju parafinowego kryształy parafiny w postaci zbitej masy, lub asfalt z ropy naftowej.

PRACE Z DZIEDZINY TECHNOLOGII BITUMU NAFTOWEGO I POKREWNYCH.

Zainteresowanie prof. M o ś c i c k i e g o przemysłem naftowym datuje się od założenia „Metanu“. Rozwój tej spółki, a wręcz jej istnienie było rezultatem twórczej działalności M o ś c i c k i e g o w zakresie technologii nafty. W szczególności podstawę materialną stowarzyszenia dały patenty emulsyjne, odnoszące się do problemu rozdzielania naturalnych emulsji ropnych. Olbrzymie ilości tego odpadku bezużytecznie przepadały dla gospodarki w okręgu borysławskim. Problem racjonalnego oczyszczania emulsji został przez M o ś c i c k i e g o rozwiązany w r. 1917 przez ogrzewanie w zamkniętych naczyniach do temperatur przekraczających 100° , wskutek czego dzięki zmniejszeniu lepkości następuje szybkie i zupełne wydzielenie fazy wodnej, która w postaci roztworu solanki zbiera się na dnie naczynia pod warstwą bezwodnej ropy naftowej, zdatnej już dzięki temu do normalnej przeróbki destylacyjnej. Naftowy przemysł europejski, jak o tym świadczy czterotomowa monografia E n g l e r a i H ö f e r a o ropie naftowej, nie znał wówczas tego sposobu rozdzielania emulsji i pomysł M o ś c i c k i e g o okazał się dla stosunków borysławskich odkryciem niesłychanej wartości. Później dopiero, w toku kilkuletnich badań i poszukiwań patentowych, okazało się, że metodę ogrzewania emulsji pod ciśnieniem podał na parę lat wcześniej amerykański wynalazca, D u b b s; wynalazek ten jednak poszedł w zapomnienie i nie był nigdy przed M o ś c i c k i m używany w przemyśle europejskim. Pierwotny wynalazek M o ś c i c k i e g o pobudził go do przekształcenia odkrytej metody periodycznej i udoskonalenia w postaci metody ciągłej, zgłoszonej w r. 1918. Ten drugi sposób daje oszczędność czasu, pracy i energii cieplnej w porównaniu ze sposobem periodycznym D u b b s a. Istota nowej metody polega na tłoczeniu emulsji przez ogrzane naczynia lub przewody i utrzymywanie jej w stanie nagrzanym powyżej 100° , a więc pod zwiększonym ciśnieniem, w ciągłym, powolnym przepływie przez zbiornik, tak by nie wywoływać w płynącej cieczy szkodliwych prądów, mogących zakłócać spokój, niezbędny dla rozdzielania faz.

W rezultacie odwodniona faza olejowa odpływa w sposób ciągły u góry zbiornika przez wentyl redukcyjny, zaś warstwa wodna opuszcza w podobny sposób zbiornik w jego dolnej części. Urządzenie opisane w tym drugim patencie emulsyjnym *M o ś c i c k i e g o* zostało wyzyskane przez Karpackie Towarzystwo Naftowe i w kilkudziesięciu instalacjach na terenie podkarpackim do ruchu wprowadzone. Również z r. 1918 pochodzi ulepszenie metody periodycznej, zmierzające do stworzenia warunków spokojnego odstawania się ogrzanej emulsji, przez uniemożliwienie procesu wrzenia i odparowywania w okresie końcowym, a to za pomocą wtłaczania do przestrzeni parowej dowolnego gazu obojętnego. Przytoczone wyżej nowości dały prof. *M o ś c i c k i e m u* asumpt do zastosowania zasady rozdzielania emulsji również do regeneracji zużytych olejów smarowych, jak to zostało podane w patencie z roku 1925. Ta metoda uwalniania olejów smarowych od wody, asfaltów itp. zanieczyszczeń za pomocą ogrzewania powyżej 100° pod ciśnieniem znamionuje się tym, że przestrzeń, w której odbywa się ogrzewanie oleju, utrzymuje się od początku pod ciśnieniem za pomocą samego tylko gazu trwałego (powietrza), żeby woda zawarta w oleju nie mogła mimo ogrzania powyżej 100°, wydzielać pary wodnej do fazy gazowej. Oparte na tej zasadzie aparaty regeneracyjne, wyrobu firmy L. Zieleniewskiego, dawały lepsze wyniki przy regeneracji olejów smarowych zemulgowanych w maszynach parowych i turbinach, niż to czyniły ogólnie stosowane filtry bawełniane. Tak więc w przytoczonych czterech patentach zestawił *M o ś c i c k i* wyniki swych prac i pomysłów w dziedzinie problemu emulsji olejowo-wodnych.

Ulepszenie frakcjonowanej destylacji, jako podstawowy problem przemysłu naftowego, zajmuje umysł prof. *M o ś c i c k i e g o* prawie od pierwszej chwili rozpoczęcia działalności w spółce „Metan“. Rozpatrując krytycznie dotychczasowe sposoby rozdzielania składników ropy naftowej stwierdza, że zasadnicze wady znanych metod leżą w stosowaniu niewielkich powierzchni ogrzewających, małych powierzchni parowania i w niedostatecznym wyzyskaniu energii cieplnej. Podejmuje więc myśl, aby zamiast metod, opartych na ogrzewaniu ropy do wrzenia w kotłach destylacyjnych, stosować powierzchniowe odparowanie za pomocą ogrzanego medium gazowego, płynącego obok powierzchni zraszanych ropą naftową. Jako medium ogrzewającego używa w pierwszych próbach gorących gazów spalinowych, które po nasyceniu parami naftowymi w przestrzeni parowania, prowadzi przez szereg kolumn deflegmacyjnych, zraszanych dużymi ilościami kondensatów, ochłodzonych niewiele poniżej temperatury kondensacji danej frakcji, a to celem uzyskania w kolumnach pożądanego spadku temperatury bez wywołania zjawiska powstawania mgły. Równocześnie zgłasza metodę odparowania za pomocą bez-

pośredniego ogrzewania gazami spalinowymi, znaną tym, że ich temperaturę przed ich użyciem do procesu parowania obniża się do żądanej wysokości przez domieszkę części mieszaniny gazów i par, uchodzących bezpośrednio z przestrzeni parowania; w ten sposób uzyskuje wynalazca temperowanie medium ogrzewającego przy pełnym zachowaniu ekonomii cieplnej. W dalszym rozwoju metody przechodzi M o ś c i c k i do użycia par samych destylatów, jako medium przenoszącego ciepło, zamiast początkowo proponowanych gorących gazów spalinowych, omijając tą drogą trudność wykraplania par, rozcieńczonych dużymi objętościami spalin. Istotą tego wynalazku jest poddanie par opuszczających parownicę stałemu krążeniu przez rurowy przegrzewacz, skąd po podgrzaniu do wyższej temperatury wchodzi do parownicy; wytwarzający się przytem nadmiar pary wyprowadza się z koła, celem wykroplenia w szeregu urządzeń kondensujących. Z tym zasadniczym pomysłem nowej metody destylacyjnej łączą się dalsze patenty, odnoszące się do konstrukcji przegrzewacza i do budowy parownicy, wykształconej zresztą podobnie, jak kolumny kondensujące. Istota nowego systemu przegrzewacza dla cyrkulujących par destylacyjnych mieści się w tym, że część gazów spalinowych bezpośrednio po opuszczeniu kanału, w którym mieszczą się rury prowadzące przegrzewane pary destylacyjne, doprowadza się z powrotem za pomocą wentylatora do paleniska, celem obniżenia wysokiej temperatury świeżych gazów spalinowych i całkowitego wyzyskania energii cieplnej spalin. Dalszy człon metody destylacji dotyczy konstrukcji parownicy, stwarzającej możliwie wielkie powierzchnie, równomiernie i przy zapewnieniu regularnego przepływu zraszane ropą, umożliwiając zarazem prowadzenie obok tych powierzchni możliwie dużych objętości medium gazowo-parowego z szybkością nie przekraczającą granicznej, w której zaczyna się niepożądane porywanie cząstek cieczy przez prąd par. Wynalazca stosuje tu płytkie, lekko nachylone panwie, opatrzone otworami rozmieszczonymi równomiernie na całej ich powierzchni, wskutek czego strumień gazu rozdziela się na szereg licznych strumieni, co pozwala na zmniejszenie odległości między panwiami do minimalnych wymiarów, a tym samym na maksymalne wyzyskanie przestrzeni parownicy.

Wspomnianych pięć patentów obejmuje najistotniejsze zasady systemu destylacyjnego M o ś c i c k i e g o. Mamy w nich zastosowanie trzech układów cyrkulacyjnych, zazębiających się wzajemnie. Układami tymi są: obieg gazów spalania w przegrzewaczu, obieg par benzynowych krążących przez parownice i przez rury przegrzewacza, a wreszcie obieg wykroplonych kondensatów przez temperujące chłodnice z powrotem na kolumny kondensujące. Każdy z tych cyklów jest zaopatrzony upustem, którym wytwarzający się nadmiar cyrkulującego materiału (gazów spali-

nowych, par destylatów, kondensatu plynnego) uchodzi z układu krążenia na zewnątrz danego cyklu.

W r. 1921 przystąpił M o ś c i c k i do zaprojektowania na przytoczonych zasadach urządzenia fabrycznego dla dziennego przerobu 200 t. ropy w rafinerii w Jedliczu. Uruchomiona tam destylarnia wykazała pod wielu względami zalety nowej metody. Najcenniejszym okazał się urzeczywistniony w niej sposób frakcjonowanej kondensacji w kolumnach zraszanych temperowanym kondensatem, która to idea została później podjęta przez wynalazców amerykańskich i zrealizowana w nowoczesnych systemach destylacyjnych. Zyskano w tej instalacji stwierdzenie, że metoda powierzchniowego parowania rzeczywiście przebiega praktycznie bez rozkładu tak wrażliwych na przegrzewanie węglowodorów. Główną trudność przedstawiała natomiast sprawa regulacji całości aparatury, złożonej z trzech cyklów, które musiały być utrzymane stale w wąskich, a dla danego gatunku ropy sprecyzowanych, granicach temperatur. Konieczność poświęcenia wielkiej ilości czasu i materiału dla wystudowania tych warunków przy tak dużej skali produkcyjnej zniechęciła niecierpliwą i żądny szybkich a pewnych zysków kapitał, który ostatecznie zdecydował o przerwaniu okresu próbnego i wstrzymanie ruchu nowej rafinerii. Tak więc metoda destylacji powierzchniowej nie znalazła szerszego zastosowania, nie doczekawszy przeprowadzenia do końca ruchu próbnego pierwszej instalacji fabrycznej.

W r. 1925 zgłosił M o ś c i c k i do ochrony patentowej drugą metodę destylacji w rurach obrotowych, przy czym odparowanie ropy odbywa się również w sposób zachowawczy, ale bez użycia gazowego przenośnika ciepła, lecz przez pośrednie zewnętrzne ogrzewanie grubościennych rur obrotowych, po których wewnętrznej poboczniczy ścieka cienką warstwą destylowana ciecz. Odnośny pomysł został sprawdzony w większej aparaturze laboratoryjnej, przy czym potwierdziły się przewidywania wynalazcy co do zachowawczego przebiegu procesu destylacji. Natomiast wobec zbyt małej skali nie można było otrzymać odpowiedzi na kwestię ekonomii cieplnej tak pomyślanego procesu.

W luźniejszym związku z problemami destylacyjnymi pozostaje ulepszenie destylacji kotłowej, zgłoszone do patentu z końcem roku 1925, a polegające na tym, że pary destylatu przed przejściem do chłodnicy poddaje się działaniu cichych wyładowań elektrycznych lub silnego pola elektrycznego, celem zatrzymania porwanych przy wrzeniu pyłków cieczy, zanieczyszczających destylaty. Odnośne doświadczenia potwierdziły skuteczność zabiegu.

Wielki problem destylacji zachowawczej rozszerzył M o ś c i c k i na zagadnienie destylacji rozkładowej stałych ciał, jak węgla i drewna. Według odnośnego patentu z r. 1920 surowiec przerabiany, załadowany

do szeregu równolegle pracujących komór, poddaje się ogrzewaniu za pomocą par, wytworzonych w samym procesie rozkładowym, a przepływających przez komory po uprzednim przegrzaniu w rurowym przegrzewaczu. W ten sposób zastosowano tu podobne krążenie par, jak w metodzie destylacji ropy naftowej. Nadmiar par i gazów dzięki temu wciąż się tworzących, odprowadza się z obiegu celem wykroplenia. Zaproponowana metoda, przeznaczona specjalnie do półkoksovania węgla, a nadająca się do wypróbowania jedynie w wielkiej instalacji fabrycznej, nie była jednak zrealizowana przez wynalazcę. Nie mniej jednak jest rzeczą uwagi godną, iż nowoczesne metody niemieckie skwarzenia węgla przez bezpośrednie ogrzewanie gazem płuczającym, stosują niekiedy cyrkulację środowiska gazowego w cyklu zamkniętym i również przez Mościckiego opisany sposób temperowania gazowego przenośnika ciepła drogą domieszania części uchodzących gazów do gazów świeżych i zmuszenia ich do stałej cyrkulacji w całym systemie. Jako przykład mogą być wymienione urządzenia do wylewania węgla firmy Lurgi.

Z uwagi na sztandarowe zagadnienia spółki „Metan“ zajmował się Mościcki sprawami produkcji gazoliny z gazów ziemnych. Z tego tytułu można wymienić patent z r. 1917, obejmujący metodę i aparat do rozdzielania mieszanin lotnych cieczy, a nadający się do redestylacji gazoliny handlowej, celem wydzielenia jej najlotniejszych składników w postaci skroplonej bez użycia kompresorów. Sposób jest znamieny tym, że mieszaninę za pomocą kolumny odpowiednio ogrzanej, opatrzonej wentylami, od góry w sposób ciągły mieszaniną zasilanej, wypełnionej materiałem o dużej powierzchni, poddaje się deflegmacji, przy równoczesnym użyciu ciśnienia, przy czym łatwo lotne składniki odprowadza się z górnej części kolumny, a ciekłe z jej części dolnej. Odprowadzone z górnej części kolumny łatwo lotne pary skrapla się pod ciśnieniem i przy odpowiednim ochłodzeniu. Znowu jest godnym uwagi, że na tej samej zasadzie pracują urządzenia dziś używane do stabilizacji gazoliny, jak np. amerykańskie aparaty „South-Western Engineering Co“.

Do wytwarzania gazoliny z gazu ziemnego sposobem absorbcyjnym odnosi się patent zgłoszony w r. 1922. Ma on na celu udoskonalenie absorbcyjnej metody produkcji gazoliny przez połączenie kilku czynników, dających w sumie nowy efekt techniczny. Dla wzajemnego oddziaływania gazu ziemnego z silnie ochłodzonym olejem chłonnym, zastosowano przeciwny prąd, zaś dla odpędzenia gazoliny w ciągłym ruchu i przeciwnym prądzie z żywą parą wodną użyto zwiększonego ciśnienia, wskutek czego w dołączonej do kolumny odpędowej oddzielnej chłodnicy otrzymuje się wykroploną pod ciśnieniem gazolinę. Całe urządzenie wyzyskuje konsekwentnie regenerację ciepła, dzięki czemu pracuje bardzo ekonomicznie. W instalacji zbudowanej według tego systemu przez firmę „Gazolina“

wyprodukowano w okresie od grudnia 1926 do września 1930 r. ponad 5500 t. gazoliny.

Poza wymienionymi dużymi problemami przemysłu naftowo-gazowego Mościcki zajmował się kilku drobniejszymi zagadnieniami z tej dziedziny. Należy tu sposób i aparat do przeprowadzania reakcji pirogenetycznych, znamienny tym, że do strumienia gorących gazów spalania wprowadza się stycznie do wewnętrznego obwodu ich przewodu substancję reakcyjną w postaci gazu, par lub rozpylonej cieczy, z tak dużą szybkością, aby wywołać wir, powodujący momentalne zmieszanie tej substancji z gazami spalania. Dzięki temu obniża się momentalnie temperaturę mieszaniny do pożądanego dla danej reakcji stopnia. Na tej podstawie było przeprowadzone studium nad pirogenetycznym rozkładem nafty w atmosferze beztlenowych gazów spalinowych i wykazało w zupełności słuszność założeń teoretycznych.

Tu trzeba też wymienić metodę chlorowania metanu lub węglowodorów, zawierających metan w ogniotrwałych kolumnach, posiadających częściowe wypełnienie drobnociągniste, wewnątrz którego to wypełnienia następuje zmieszanie obu gazów, przy czym potrzebną do reakcji temperaturę wypełnienia uzyskuje się własnym ciepłem reakcji. Dla podniesienia temperatury wypełnienia wprowadza się zamiast chloru powietrze, zaś dla obniżenia temperatury wprowadza się balast w postaci np. azotu.

Wreszcie w pewnym związku z przemysłem naftowym pozostaje metoda i aparat do wytwarzania przeciwprądu między stałym sproszkowanym materiałem a cieczą. Pomysł wyniknął z problemu wyzyskania odpadków górniczych z kopalni wosku ziemnego drogą ekstrakcji urobku za pomocą benzyny. Mościcki obmyśla w tym celu ogólną metodę ekstrakcji, w której zetknięcie obydwu czynników odbywa się w przeciwprądzie i w sposób ciągły. Istota wynalazku mieści się w tym, że w kolumnie pionowej ekstraktora, podzielonej na szereg leżących nad sobą komór, w których na przemian odbywa się w jednych mieszanie cieczy z materiałem stałym, a w drugich spokojna sedymentacja materiału stałego w przeciwprądzie z podnoszącą się powoli do góry cieczą, przepływa w kierunku od dołu do góry ciecz, a od góry ku dołowi opada własnym ciężarem materiał stały. Celem wytworzenia w kolumnie ekstrakcyjnej stref spokojnego opadania materiału, na przemian z strefami intensywnego mieszania cieczy z materiałem ekstrahowanym, umieszcza się w niej szereg poziomych warstw, złożonych z pionowych kanalików, zaś pomiędzy tymi warstwami pozostawia się przestrzenie niewypełnione, opatrzone celowo mieszadłami. Wówczas w pionowych kanalikach odbywa się spokojna sedymentacja materiału stałego w przeciwprądzie z podnoszącą się powoli do góry cieczą, zaś w przestrzeniach niewypełnionych kanalikami uzyskuje się dzięki działaniu mieszadeł energiczne mieszanie, ułatwiające ekstrakcję.

Aparat można otoczyć płaszczem parowym celem prowadzenia procesu w podwyższonych temperaturach. Wynalazek opisany ma charakter ogólnego rozwiązania zagadnienia z zakresu inżynierii chemicznej.

Poza przytoczonymi streszczeniami ważniejszych prac Mościckiego znaleźć można w jego dorobku naukowym jeszcze kilka drobniejszych tematów, mniej już charakterystycznych dla stworzenia obrazu o całokształcie działalności technologicznej tego wynalazcy.

Z przeglądu najważniejszych prac Mościckiego można wysnuć ogólne cechy jego twórczości: tendencję do obejmowania całokształtu wielkich problemów w sposób pionierski i zupełnie oryginalny, oparty na gruntownej analizie procesu, a następnie w opracowaniu tematu dominującą rolę zagadnień aparaturowych. Nie interesuje go w tym stopniu sam chemizm reakcji, co towarzyszące mu problemy inżynierii chemicznej. Jako podstawowy warunek rozwoju przemysłu uważa konieczność kształcenia młodych technologów w rozwiązywaniu wielkich zagadnień, wymagających twórczego opanowania ekonomii cieplnej i stworzenia najlepszych warunków dla wzajemnego oddziaływania mas reakcyjnych, z uwagi na ich różnorodny stan skupienia.

Właściwa działalność twórcza Mościckiego uległa przerwaniu w r. 1926. Po nieszczęsnej klęsce 1939 r. znalazł znowu schronienie w tej Szwajcarii, która była terenem jego pierwszej działalności twórczej. Tam też w miejscowości Versoix zakończył w dniu 2 października 1946 r. swe tułaczę życie.

R é s u m é.

Dans une note biographique l'auteur caractérise l'activité scientifique et technologique du prof. I. Mościcki, ancien Président de la République Polonaise (1926—1939), Membre d'Honneur de la Société Chimique de Pologne, défunt en Suisse le 2 octobre 1946.

BIBLIOGRAFIA PRAC PROF. I. MOŚCICKIEGO.

Kondensatory elektryczne:

- O stratach dielektrycznych w kondensatorach, Roczn. Akad. Um. Kraków, (1904).
- Über Hochspannung-Kondensatoren, Elektrotechn. Z., 25, 527 (1904).
- Badania nad wytrzymałością dielektryków, Roczn. Akad. Um. Kraków (1904).
- Les condensateurs à haute tension, Eclairage électrique, 41, 14 (1904).
- Sur l'installation des parafoudres, Eclairage electr., 43, 133 (1904).
- Bemerkungen und Vorschläge betreffend Überspannungssicherungen, Elektrotechn. Z. (1905).
- Beseitigung der durch atmosphärische Elektrizität in den elektrischen Anlagen verursachten Betriebsstörungen, Schw. Elektrotechn. Z. 14, (1906).
- Condensateur électrique, Francuski patent 339505 (1904).

Problem utleniania azotu:

- Sur la production de l'acide nitrique par decharges electriques, Bull. de la soc. intern. des Electriciens, 3, 314 (1903).
- Otrzymywanie kwasu azotowego z powietrza przy pomocy płomienia elektrycznego, Chemik Polski, Warszawa (1907).
- Gewinnung von Salpetersäure aus Luft bei deren Behandlung mittels elektrischer Flamme, Elektrotechn. Z., 28, 1003 (1907).
- La production de l'acide azotique au moyen de l'air, Revue elektr. 1907, 30.
- Einrichtung z. Erzeugung von Stickstoffoxyden mittels des Wechselstromflammenbogens, Pat. niem. DRP 174564 (1902).
- Einr. z. Erz. von Stickstoffoxyden mittels des Wechselstroms, Pat. szwajcarski 33694 (1905).
- Apparat z. Erz. von Stickoxyd auf elektrischem Wege, Pat. szwajcarski 53840 (1906).
- Einrichtung um eine fortwährende Überbrückung eines oder mehrerer Elektrodenabstände mit zur Zündung nicht genügend hochgespanntem Wechselstrom herbeizuführen, pat. niem. DRP. 184506 (1906).
- Urządzenie do utleniania azotu w łuku, pat. niem. DRP. 198240 (1906).
- Urządzenie i aparat do otrzymywania NO, pat. niem. DRP. 209959 (1907).
- Aparat do otrzymywania NO na drodze elektrycznej, pat. niem. DRP 236882, 252271 (1906).
- Urządzenie do chłodzenia elektrod, pat. niem. DRP. 249551 (1911).
- Patenty austriackie: 38935 (piec I), 34021 (piec II), 64945 (piec III), 65945 i 65946 (piec IV).
- Piec do poddawania gazów działaniu płomienia zasilanego prądem zmiennym o wysokim napięciu, wirującego pod wpływem pola magnetycznego, pat. polski 6369 (1919).
- Piec do poddawania gazów i par działaniu płomienia zasilanego prądem zmiennym o wysokim napięciu i wirującego pod wpływem pola magnetycznego, pat. polski 6371 (1919).
- W. D o m i n i k, Przem. Chem. 6, 157 (1922).

Otrzymywanie cyjanków:

- Metoda otrzymywania cyjanowodoru na drodze elektrycznej, pat. węgierski 52534.

Absorbacja tlenków azotu:

- Nowe urządzenia absorbcyjne dla dużych ilości gazu. Przegląd Techniczny (1916); Metan 1, 61 (1917).
- Nouveaux dispositifs d'absorption de grandes quantités de gaz, Chimie et Industrie, Paris, (1919).
- Metoda i aparat do wprowadzania ciał płynnych we wzajemne oddziaływanie z parami, pat. polski 6372 (1919).
- Aparat do absorbowania rozcieńczonych gazów za pomocą cieczy, pat. polski 6370 (1919).

Koncentracja kwasu azotowego:

- Metoda koncentrowania rozcieńzonego kwasu azotowego za pomocą stężonego kwasu siarkowego sposobem ciągłym, pat. polski 1458 (1921).

Odparowanie kwasu azotowego:

- Metoda odparowywania w urządzeniach metalowych cieczy nagryzających metale, pat. polski 1647 (1921); pat. polski 1918 (1924).

I. Mościcki, J. Broder, Roczn. Chemii 6, 321 (1926).

Otrzymywanie kwasów azotowego i siarkowego:

Metoda i urządzenie do jednoczesnej produkcji kwasów azotowego i siarkowego, pat. polski 3542 (1922).

O otrzymywaniu kwasu siarkowego z kwaśnego siarczanu sodowego, Przem. Chem. 4 (1920).

Zmydlenie cyjanków:

Aparat do odpędzania deflegmacji parowych składników z półpłynnych mas reakcyjnych sposobem ciągłym, pat. polski 50 (pierwszeństwo 1917).

Skraplanie amoniaku:

Metoda i urządzenie eluzące do zagęszczania i skraplania amoniaku z par amoniakalnych, zawierających parę wodną, pat. polski 69 (pierwszeństwo 1917).

Suszenie wrażliwych roztworów:

Metoda usuwania wody krystalizacyjnej z krystalicznego siarczanu glinowego, pol. patent 3906 (1923).

Sztuczna tomasyna:

Metoda otrzymywania sztucznej tomasyny, patent polski 2659.

Otrzymywanie chloru:

Metoda otrzymywania chloru z chlorowodoru, pat. polski 62 (pierwsz. 1917).

Piec karbidowy:

Piec elektryczny do wytwarzania karbidu sposobem ciągłym, pat. polski 1555 (1922).

Elektroliza:

Urządzenie do elektrolizy chlorków alkalicznych, pat. polski 9327 (1927).

Elektroosmoza:

Metoda wydzielania ciał stałych, jak parafiny, asfaltów i tym podobnych, z cieczy bardzo źle przewodzących lub wcale nieprzewodzących elektryczności, pat. polski 5486.

Metoda wydzielania za pomocą elektroosmozy ciał stałych, zawartych w postaci zawiesin lub w roztworze koloidalnym w cieczach niemieszających się z roztworami wodnymi, pat. polski 5487.

Rozdzielanie emulsyj ropnych:

Metoda oddzielania wody lub roztworów wodnych z emulsyj oleju skalnego i innych emulsyj olejowych, pat. polski 164 (pierwsz. 1917).

Metoda oczyszczania oleju skalnego, olejów mineralnych, olejów ze smoly pogazowej lub t. p., pat. polski 160 (pierwsz. 1918).

Metoda i urządzenie do ciągłego oddzielania wody lub wodnych roztworów soli z emulsyj oleju skalnego lub innych emulsyj olejowych, pat. polski 167 (pierwsz. 1918).

Metoda i urządzenie do uwalniania olejów smarowych od zanieczyszczeń, jak wody, ciał asfaltowych i t. p. domieszek, pat. polski 4594 (1925).

I. Mościcki, K. Kling, Metan 1, 121 (1917); Przem. Chem. 4, 2 (1920).
S. t. P i l a t, W. P i o t r o w s k i, Bergbau u. Hütte, 1918, 161; ref. Metan 2, 92 (1918).

L. B u r e k, Przem. Chem. 7, 281 (1923).

Destylacja ropy naftowej:

Metoda odparowywania sposobem ciągłym mieszanin, zawierających węglowodory, jak ropy naftowej, teru i t. p., pat. polski 158 (1919).

Metoda kondensowania i rozdzielania na frakcje mieszanin par wytworzonych z substancyj, zawierających bitumen lub drzewnik, pat. polski 49 (1919).

Metoda ciągłego frakcjonowania ropy naftowej, smoły i t. p. materiałów, pat. polski 1027 (1920).

Sposób i urządzenie do przegrzewania par i gazów za pomocą gorących gazów spalinowych, pat. polski 2132 (1920).

Aparat do wzajemnego oddziaływania dużych ilości gazów i par z cieczą, pat. polski 725 (1920).

D. W a n d y c z, S. S u k n a r o w s k i, Przem. Chem. 8, 201 (1924).

T. C h m u r a, Przem. Chem. 8, 251 (1924).

Metoda i urządzenie do zachowawczej destylacji ropy naftowej, mazi pogazowej i podobnych cieczy bitumicznych sposobem ciągłym, pat. polski 6544 (1925).

Metoda destylacji olejów mineralnych, pat. polski 5610 (1925).

S t. P a w l i k o w s k i, Przem. Chem. 10, 25 (1926).

Sucha destylacja:

Metoda i urządzenie do suchej destylacji stałych substancyj, zawierających bitumen lub celulozę, pat. polski 749 (1920).

Frakcjonowanie gazoliny:

Metoda i aparat do rozdzielania mieszanin lotnych cieczy, pat. polski 56 (pierwsz. 1917).

J. P f a n h a u s e r, Przem. Chem. 6, 341 (1922).

Produkcja gazoliny:

Metoda wydzielania płynnych składników z mieszanin ich par z gazami trwałymi, jak np. gazoliny z gazów ziemnych, za pomocą absorpcji w olejach chłonnych, pat. polski 1173 (1922).

Pirogeneza:

Sposób i aparat do przeprowadzania reakcyj pirogenetycznych, pat. polski 1935 (1922).

W. L e ś n i a ń s k i, Przem. Chem. 7, 1 (1923).

Chlorowanie:

Metoda chlorowania metanu lub węglowodorów zawierających metan, pat. polski 79 (pierwsz. 1917).

Ekstrakcja:

Metoda i aparat do wytwarzania przeciwprądu między stałym sproszkowanym materiałem a cieczą, pat. polski 1175 (1922).

Drobne:

Metoda wytwarzania lontów niewrażliwych na działanie wilgoci, pat. polski 2181.

Metoda i aparat do oczyszczania powietrza, pat. polski 18202.

Urządzenie do naświetlania powietrza, pat. polski 20170.

Zagadnienie Instytutu Badawczego:

W sprawie technicznego kształcenia chemików-technologów, Metan 3, (1919).

O powstaniu Chemicznego Instytutu Badawczego i jego zadaniach z punktu widzenia rozbudowy przemysłu chemicznego w Polsce, Roczniki Chemii 2 (1922); Przem. Chem. 6, 174 (1922).

K. K l i n g, W. L e ś n i a ń s k i, Przem. Chem. 6, 128 (1922).

Z. M a r t y n o w i c z, Przem. Chem. 11, 18 (1927).

Inne publikacje:

W sprawie azotowej w Polsce, Metan 3 (1919).

Nauka a życie gospodarcze, Przem. Chem. 4, (1920).

Bezpośrednie wytapianie kujnego żelaza z rudy podług metody Basset'a, Przem. Chem. 6, 73 (1922).

Celowa rozbudowa przemysłu chemicznego w Polsce, Przem. Chem. 6, 241 (1922).

Materiały do życiorysu i działalności:

W. Ś w i ę t o s ł a w s k i, Roczn. Chemii 14, 339 (1934).

L. S u c h o w i a k, Roczn. Chemii 14, 353 (1934).

L. W a s i l e w s k i, Przem. Chem. 11, 3 (1927); 18, 169 (1934).

E. K w i a t k o w s k i, Przem. Chem. 18, 167 (1934).

K. K l i n g, W. L e ś n i ą s k i, Przem. Chem. 18, 231 (1934).

ANTONI BASIŃSKI.

STUDIA NAD TRWAŁOŚCIĄ KOLOIDÓW II.

Wpływ mieszania na potencjał elektrody bromosrebrnej w roztworze zawierającym jony heksolowe.

STUDIES ON THE STABILITY OF COLLOIDS. II.

Effect of Stirring on the Potential of the Silver-Silver Bromide Electrode in Solutions Containing Hexol Ions.

(Otrzymano dn. 14. IV. 1947)

Przeprowadzając badania repeptyzacyjne¹⁾ w obecności soli heksolowej stwierdziłem, że siła elektrobodźcza ogniwa:

elektroda szklana /zól AgBr + sól heksolowa/ elektroda
bromosrebrna,

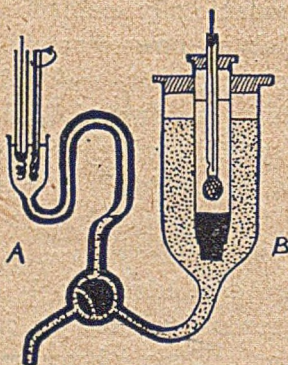
zależy w silnym stopniu od mieszania. Natychmiast po wstrzymaniu mieszadła następowało opadanie siły elektrobodźczej, aż dopiero po kilkudziesięciu minutach ustalała się nowa wartość. Ponowne puszczenie w ruch mieszadła powodowało wzrost siły elektrobodźczej aż do wartości poprzedniej. Przemiany te były nawet dość dobrze odwracalne i dały się reprodukować. W ten sposób można było wyróżnić dwie wielkości siły elektrobodźczej: w czasie mieszania E_r i w bezruchu E_0 . Układ nasz był zbyt skomplikowany na to, aby można było ustalić przyczynę zjawiska, a nawet aby je bliżej scharakteryzować. W roztworze występowała zawsze faza rozproszona AgBr, która mogła stanowić przyczynę komplikacji. Poza tym w naczyniu pomiarowym znajdowały się we wspólnym roztworze dwie elektrody: szklana i bromosrebrna i trzeba było ustalić, która z nich stanowi przyczynę efektu, czy też być może obie razem: W celu rozwiązania nasuwających się pytań przeprowadziłem szereg doświadczeń.

Nadmieniam, że stosowane przeze mnie sole kompleksowe o wielowartościowych katjonach, zostały zsyntezowane przez prof. J a e g e r a i prof. K u r t a w tutejszej pracowni, zaś wysokowartościowość katjonu została potwierdzona w badaniach H. R. K r u y t a.

C z ę ś ć d o ś w i a d c z a l n a.

Pomiary przeprowadzałem posługując się potencjometrem firmy Nadler, Bross and Co, Westminster Nr 15187. W charakterze instrumentu zerowego stosowałem triodoelektrometr, skonstruowany w Utrechtskiej pracowni. W obwodzie anodowym znajdował się galwanometr firmy Hartmann i Braun, typu „miravi“ o czułości

2,2.10⁻⁸A., przystosowany do odczytań na zwierciadlanej skali. Dokładność pomiarowa wynosiła około 0,1 mV. Naczynie stosowane do pomiarów przedstawiłem na rys. 1. Elektrode indyktor tworzył drut platynowy w kształcie spirali, włutowany do rurki ze szkła jenajskiego 16III, posrebrzony i pokryty elektrolitycznie warstewką bromku srebra. Srebrzenie drucika trwało 30 minut, prądem o natężeniu 10mA/cm², w kąpeli cjankowej (rozpuszczono 16 gr AgNO₃ w 500 cm³ wody + 19 gr. KCN w 500 cm³ wody). Elektrody po dokładnym przepłókaniu pokrywałem starannie bromkiem srebra, przez elektrolizę w ciągu 15 minut prądem o natężeniu 2mA/cm², w 2% roztworze KBr. Spreparowana w ten sposób elektroda dawała odtwarzalne wyniki i szybko osiągalną stałość potencjału. Elektrody szklane przygotowywałem ze specjalnego szkła Corning 015, przylutowując cieniutkie błonki tego szkła do zwykłych rurek szklanych. Elektrodkę napełniałem 0,1n HCl z dodatkiem chinhydronu i do kwasu zanurzałem spiralny drucik platynowy, włutowany do cienkiej rurki szklanej z dwoma otworkami dla regulacji ciśnienia wewnątrz elektrody. Każdą elektrodę kontrolowałem za pomocą buforów Mac Ilvaina o pH = 5,0 i pH = 6,0, a pomiary przeprowadzałem równoległe z kilkoma elektrodami. W charakterze elektrody porównawczej stosowałem nasyconą elektrodę kalomelową, zanurzeniową. Płyn łącznikowy zawierał 1,7 mola KNO₃ + 0,3 mola NaNO₃ w litrze i dla uwidocznienia został zabarwiony kryształkiem czerwieniponceau.



A - Elektroda pomiarowa
B - Elektroda kalomelowa

Pomiary z elektrodą szklaną. Podałem najpierw badaniu elektrodę szklaną. W tym celu napełniałem naczynko pomiarowe czystym roztworem KBr, względnie AgNO₃, o różnych stężeniach, zanurzałem elektrodę szklaną i mierzyłem siłę elektrobodźczą ogniwa względem elektrody kalomelowej, w czasie mieszania i bez mieszania. Okazało się, że nie występuje praktycznie żadna różnica między obu wielkościami E_r i E_0 . (Drobne różnice nie przekraczające 1 mV mogły wynikać wskutek nieznacznych zmian temperatury pod wpływem mieszania itp.).

T a b l i c a 1.

Potencjał elektrody szklanej w obecności soli heksolowej
 Temperatura $t = 23,1^{\circ}$; Stężenie jonów bromu $c = 3,60 \cdot 10^{-6}$ gramojonów w litrze

Stężenie soli heksolowej mol/litr	Elektroda szklana (roztwór) el. kalomelowa		
	Bez mieszania E_0 mV	podczas mieszania E_r mV	różnica $E_0 - E_r$ mV
$8,5 \cdot 10^{-6}$	232,0	232,4	- 0,4
$3,5 \cdot 10^{-5}$	231,4	231,4	0,0
$9,1 \cdot 10^{-5}$	230,4	230,0	+ 0,4
$18,8 \cdot 10^{-5}$	230,3	230,1	+ 0,2

Następnie do rozcieńczonych roztworów KBr względnie AgNO_3 , o pH między 5 a 6, dodawałem soli heksolowej i mierzyłem ponownie potencjał w ruchu i bez ruchu. Okazało się, że i teraz występuje praktycznie stałość potencjału, niezależnie od mieszania. W ten sposób stwierdziłem, że elektroda szklana nie stanowiła przyczyny opisanego efektu. Wyniki pomiarów z elektrodą szklaną są zestawione w tablicy 1-ej. Wobec tego należało doszukiwać się przyczyny zjawiska we wpływie soli heksolowej na potencjał elektrody bromosrebrnej. Doświadczenie potwierdziło w istocie to przypuszczenie.

Pomiary z elektrodą bromosrebrną. Najpierw napełniałem naczynko pomiarowe rozcieńczonym roztworem KBr bez dodatku

T a b l i c a 2.

Potencjał elektrody bromosrebrnej w obecności soli heksolowej.
 Stałe stężenie jonów bromu, zaś zmienne jonów heksolowych.

Stężenie jonów bromu mol/litr	Stężenie soli heksolowej mol/litr	Tempe- ratura w 0°	Ag — AgBr / roztwór/el. kalomelowa		
			Bez mieszania E_0 mV	z mieszanem E_r mV	różnica $E_0 - E_r$ mV
$3,60 \cdot 10^{-6}$	0,0	20,7	147,5	146,9	0,6
$3,60 \cdot 10^{-6}$	$8,5 \cdot 10^{-6}$	22,5	166,8	157,3	9,5
$3,60 \cdot 10^{-6}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$	22,6	190,2	163,0	27,2
$3,60 \cdot 10^{-6}$	$9,1 \cdot 10^{-5}$	22,6	205,9	170,5	35,4
$3,60 \cdot 10^{-6}$	$18,8 \cdot 10^{-5}$	23,0	223,6	177,9	45,7

soli heksolowej i oznaczałem potencjał elektrody bromosrebrnej w czasie mieszania i bez mieszania. Potencjał okazał się i w tym przypadku, podobnie jak przy elektrodzie szklanej, niezależny od mieszania. Wystarczyło jednak dodać do roztworu nieco soli heksolowej, aby efekt wystąpił w całej pełni. Podkreślam tutaj, że efekt ujawniał się zarówno w obecności jak również i w nieobecności fazy rozproszonej AgBr. Nie jest on przeto bynajmniej wynikiem ruchu cząsteczek AgBr w układzie.

W tablicy 2-*ej* zestawilem wyniki pomiarów w roztworach o stałym stężeniu jonów bromu, natomiast o zmiennym stężeniu soli heksolowej. Stężenie jonów bromu wynosiło stale $3,60 \cdot 10^{-6}$ gramojonów, natomiast stężenie soli heksolowej zmieniało się od 0 do $18,8 \cdot 10^{-5}$ moli w litrze. Jak widzimy z tablicy, w nieobecności soli heksolowej potencjał elektrody bromosrebrnej, zarówno w płynie mieszanym jak i bez mieszania, wykazuje tę samą wartość. (Różnicy 0,6 mV możemy nie brać pod uwagę). W obecności natomiast soli heksolowej (przy stałym stężeniu jonów bromu) siła elektrobodźcza ogniwa, jak również i różnica między potencjałem w ruchu i bez ruchu, zależy w bardzo dużej mierze od stężenia tej soli. Ze wzrostem stężenia soli heksolowej różnica ΔE również rośnie, osiągając wartość 45,7 mV. W następnej tablicy 3-*ej* zestawilem potencjały podczas mieszania i bez mieszania, w roztworach zawierających stałe stężenie soli heksolowej $9,0 \cdot 10^{-5}$ moli w litrze, natomiast zmienne stężenie jonów bromu w granicach od $1,82 \cdot 10^{-6}$ do $18,43 \cdot 10^{-6}$ gramojonów w litrze.

T a b l i c a 3.

Potencjał elektrody bromosrebrnej w obecności soli heksolowej.
Stałe stężenie soli heksolowej, zaś zmienne jonów bromu.

Stężenie jonów bromu mol/litr	Stężenie soli heksolowej mol/litr	Temperatura w 0°	Ag — AgBr / roztwór / el. kalomelowa		
			Bez mieszania E_0 mV	Z mieszaniami E_r mV	różnica $E_0 - E_r$
$1,82 \cdot 10^{-6}$	$9,09 \cdot 10^{-5}$	20,5	219,7	185,6	34,1
$5,46 \cdot 10^{-6}$	$8,98 \cdot 10^{-5}$	21,0	179,5	154,2	25,3
$9,20 \cdot 10^{-6}$	$9,13 \cdot 10^{-5}$	21,0	154,1	140,5	13,6
$18,43 \cdot 10^{-6}$	$9,02 \cdot 10^{-5}$	21,3	129,4	121,7	7,7

Z tablicy wnioskujemy, że różnica potencjałów przy stałym stężeniu soli heksolowej maleje w miarę wzrostu stężenia jonów bromu. Wyniki obu tablic możemy streścić w następującym zdaniu: Różnica między potencjałem elektrody bromosrebrnej, zanurzonej do roztworu zawierają-

cego jony bromu obok jonów heksolowych, mierzonym w czasie mieszania i bez mieszania, jest tym większa, im większe jest stężenie soli heksolowej, oraz im mniejsze stężenie jonów bromu.

Efekt mieszania po stronie jonów srebra.

Ciekawe było sprawdzenie, czy analogiczny efekt wystąpi również i po stronie jonów srebra. W tym celu przeprowadziłem dwie serie pomiarów. W pierwszej serii przygotowałem szereg roztworów o stałym stężeniu jonów srebra $[Ag^+] = 3.89 \cdot 10^{-6}$ gramojonów, a zmiennym stężeniu soli heksolowej od 0 do $19,1 \cdot 10^{-5}$ gr moli w litrze. Wyniki tej serii pomiarów są zestawione w tablicy 4-ej.

T a b l i c a 4.

Potencjał elektrody bromosrebrnej w obecności soli heksolowej.
Stałe stężenie jonów srebra, zaś zmienne jonów heksolowych.

Stężenie jonów srebra mol/litr	Stężenie soli heksolowej mol/litr	Temperatura w 0°	Ag — AgBr /roztwór/el. kalomelowa		
			Bez mieszania E_0 mV	z mieszaniami E_r mV	różnica $E_0 - E_r$ mV
$3,89 \cdot 10^{-6}$	0	21,5	246,1	246,1	0
$3,89 \cdot 10^{-6}$	$9,09 \cdot 10^{-6}$	21,5	248,2	247,4	0,8
$3,89 \cdot 10^{-6}$	$3,82 \cdot 10^{-5}$	21,5	249,7	247,3	2,4
$3,82 \cdot 10^{-6}$	$9,20 \cdot 10^{-5}$	22,0	256,6	253,9	2,7
$3,78 \cdot 10^{-6}$	$19,1 \cdot 10^{-5}$	22,5	256,8	253,5	3,3

Jak widzimy, potencjał elektrody bromosrebrnej w roztworze zawierającym tylko jony srebra jest niezależny od tego, czy płyn elektrody jest mieszany, czy też znajduje się w bezruchu. W obecności soli heksolowej pojawiają się różnice między obu wspomnianymi potencjałami, jednakże różnice te są minimalne, nie przekraczając zaledwie kilku mV. Jednakże i tutaj różnica $E_0 - E_r$ zdaje się rosnać ze wzrostem stężenia soli heksolowej. W tablicy 5-ej mamy z kolei zgrupowane pomiary potencjałów elektrody bromosrebrnej w roztworach zawierających stałe stężenie jonów heksolowych, natomiast zmienne stężenie jonów srebra. Jak widzimy efekt mieszania jest bardzo nikły. Nieznaczne różnice występują jedynie przy najmniejszym stężeniu jonów srebra. Ze wzrostem stężenia jonów srebra efekt niknie zupełnie.

O m ó w i e n i e e f e k t u. Zbadany powyżej efekt mieszania nie zostaje w związku z potencjałem przepływu, jak również nie wykazuje

T a b l i c a 5.

Potencjał elektrody bromosrebrnej w obecności soli heksolowej.
Stałe stężenie jonów srebra, zmienne stężenia jonów heksolowych.

Stężenie jonów srebra mol/litr	Stężenie soli heksolowej mol/litr	Temperatura w 0°	Ag — AgBr /roztwór/el. kalomelowa		
			Bez mieszania E_0 mV	z mieszaniami E_r mV	różnica $E_0 - E_r$ mV
$3,82 \cdot 10^{-6}$	$9,20 \cdot 10^{-5}$	22,0	256,6	253,9	2,7
$8,36 \cdot 10^{-6}$	$9,49 \cdot 10^{-5}$	21,7	267,9	266,4	1,5
$1,13 \cdot 10^{-5}$	$9,31 \cdot 10^{-5}$	21,6	278,5	278,3	0,2
$1,80 \cdot 10^{-4}$	$9,60 \cdot 10^{-5}$	21,5	288,3	288,1	0,2

cech wspólnych ze zjawiskiem opisanym przez Prokopina²⁾). Wydaje się, że efekt jest wywołany przez określoną orientację wielkich kationów kompleksowych na powierzchni elektrody. Między powierzchnią elektrody a warstewką przylegającego roztworu ustala się określona równowaga, uwarunkowana prawami termodynamiki. Wielkie jony heksolowe usadowione na powierzchni elektrody, utrudniają wolny kontakt między elektrodą i potencjotwórczymi jonami bromu w roztworze. Rezultat jest taki, jakby w roztworze było mniej jonów bromu. Tego rodzaju „oblepianie“ elektrody przy jednoczesnej określonej orientacji, jest oczywiście większe wtedy, gdy płyn jest nieruchomy i na powierzchni może się wytworzyć warstewka statyczna. Mieszanie cieczy powoduje częściowe oderwanie wielkich jonów heksolowych z powierzchni, ułatwiając dopływ jonów bromu, a więc i zmniejszając efekt. I rzeczywiście w czasie mieszania płynu potencjał w stosunku do potencjału w płynie nieruchomym zmienia się tak, jakby więcej jonów bromu znajdowało się w roztworze.

Nadmieniam tutaj, że analogiczny efekt spotkałem również w układzie: elektroda jodosrebrna—jony jodu, jednak miałem możność zbadać go jedynie jakościowo.

Streszczenie wyników.

1. Stwierdzono, że potencjał elektrody bromosrebrnej, zanurzonej do roztworu zawierającego jony heksolowe, zależy w silnym stopniu od mieszania.

2. Efekt mieszania występuje zarówno w obecności fazy rozproszonej AgBr, jak również i w nieobecności jej, nie jest przeto spowodowany przez ruch cząsteczek fazy rozproszonej pod wpływem mieszania.

3. Efekt mieszania występuje wyraźnie jedynie po stronie jonów bromu.

4. Efekt mieszania rośnie ze wzrostem stężenia jonów heksolowych i w miarę zmniejszania się stężenia jonów bromu.

5. Efekt mieszania po stronie jonów srebra występuje w sposób analogiczny jak po stronie jonów bromu, jednakże jest bardzo nikły.

6. Ponieważ efekt mieszania po stronie jonów srebra jest bardzo nikły, należy przypuszczać, że przy pewnym minimalnym stężeniu jonów bromu osiąga wartość maksymalną, po czym przy stężeniach zbliżających się do punktu równoważnikowego maleje.

7. Stwierdzono, że elektroda szklana nie wykazuje analogicznego efektu mieszania.

8. Stwierdzono, że analogiczny efekt mieszania w obecności soli heksolowej wykazuje również elektroda jodosrebrna.

PRZYPISY

¹⁾ A. B a s i ń s k i, Req. trav. chim. de Pays-Bas 59, Nr 5, 331—348 (1940), Roczniki Chem. 21, 29 (147). ²⁾ H. P r o k o p i n, Journ. de Ch. Phys.

Utrecht van't Hoff-Laboratorium
der Rijksuniversiteit

Zakład Chemii Fizycznej
Uniwersytetu M. Kopernika
w Toruniu

S U M M A R Y.

1. The potential of the silver-silver bromide electrode in solutions containing hexol salt depends greatly on the stirring of the solution.

2. The stirring effect appears both in presence of a dispersed phase of AgBr-sol and without it.

3. The stirring effect is more distinct in the presence of an excess of bromide ions.

4. The stirring effect increases with the concentration of hexolsalt.

5. The stirring effect increases with the fall of concentration of bromide ions reaching a maximum value, near the equivalence point.

6. The stirring effect in the presence of an excess of silver ions is analogues to that in the presence of bromide ions, but much less marked.

7. In experiments with a glass electrode, in the solution containing hexol salt, no stirring effect could be observed.

8. The stirring effect is observed also with the Ag-AgJ electrode in solutions containing hexol salt.

JULIAN KAMECKI i JERZY WOLNY
STUDIA Z KONDUKTOMETRII IV.

Azotan talawy i tiosiarczan sodowy.

Conductometric Studies IV. Thallous Nitrate and Sodium Thiosulphate.

(Otrzymano dn. 12. VI. 1947)

Gdy zadać niezbyt rozcieńczony roztwór soli talawych nadmiarem roztworu tiosiarczanu sodowego, powstaje biały krystaliczny osad normalnego tiosiarczanu talawego $Tl_2S_2O_3$ ¹⁾). Wytrącony tiosiarczan talawy rozpuszcza się w nadmiarze tiosiarczanu sodowego, przy czym powstają związki kompleksowe. Związki te o ile nam wiadomo (literaturę po roku 1939 mogliśmy przejrzeć tylko niekompletnie), pozostają mało zbadane. Z dawniejszych prac należy wymienić pracę V o r t m a n a i P a d b e r g a²⁾), którzy przez zadanie stężonego roztworu siarczanu talawego i tiosiarczanu sodowego wytrącili krystaliczną sól kompleksową o składzie $Tl_2S_2O_3 \cdot 2Na_2S_2O_3 \cdot 3H_2O$. Na podstawie pomiarów potencjometrycznych ustalił E u l e r³⁾) skład innej soli kompleksowej: $Na_3(Tl(S_2O_3)_2)$. W nowszych czasach B r i n t z i n g e r i E c k a r d t⁴⁾) na podstawie pomiaru współczynników dializy dochodzą do wniosku, że w roztworach 2 molowego tiosiarczanu sodowego po dodaniu soli talawej w takiej ilości, że roztwór zawierał ostatecznie 0,1 mola soli talawej, istnieją w roztworze jony: $(Tl_2(S_2O_3)_2)^{-}$.

Jony o podobnym składzie tworzy w analogicznych warunkach jon srebrowy. Związkom kompleksowym tiosiarczanowym srebra poświęcono w przeciwieństwie do związków talawych wiele prac, ich zestawienie jak i własne wyniki uzyskane na drodze konduktometrycznej podaje jeden z autorów tej pracy⁵⁾).

Sole talawe były również dość rzadko przedmiotem badań konduktometrycznych. Trudną rozpuszczalność jodku i chromianu talawego zastosowali z dobrym wynikiem do celów analizy konduktometrycznej R o b e r t s i J a n d e r i R o t h e r i J a n d e r⁶⁾). Raluca Ripan i E. P o p p e r oznaczali konduktometrycznie związki talawe za pomocą rodanku oraz żelazocjanku potasowego⁷⁾).

Celem niniejszej pracy było z jednej strony zbadanie związków kompleksowych tiosiarczanu sodowego z azotanem talawym, a z drugiej — próba zastosowania badanych reakcyj do celów analizy konduktometrycznej.

Część doświadczalna.

Opis aparatury i metody pomiarów. Pomiarów przewodnictwa dokonywano za pomocą konduktometru opisanego przez Jandera i Schornsteina⁹⁾ 10), wykonanego przez firmę Ruhstratt. Konduktometr jest zasilany prądem z sieci oświetleniowej (50 okresów na sekundę) stabilizowanym oporami żelaznymi w wodrze. Natężenie prądu w mostku mierniczym wskazuje specjalny ampermetr na prąd zmienny o wysokiej czułości $8,3 \cdot 10^{-6}$ amp. na kreskę skali.

Ze względu na małą częstość prądu i związane z tym niebezpieczeństwo polaryzacji elektrod naczynka elektrolitycznego, elektrody były stosunkowo duże i powleczone elektrolitycznie czernią platynową. Pojemność oporowa naczynka stosowanego do pomiarów, wyznaczona przy pomocy ściśle 0,1 mol. roztworu KCl wynosiła 0,0818. Pojemność ta była mała (obie elektrody były blisko siebie umieszczone), gdyż chodziło nam o dużą dokładność wyników w roztworach rozcieńczonych.

Pomiary były wykonywane zarówno metodą minimum natężenia prądu (w metodzie ze słuchawkami odpowiada to minimum dźwięku w słuchawkach), jak i metodą odczytów wychylenia galwanometru, gdyż te w omówionych aparacie były proporcjonalne do mierzonych przewodnictw.

Roztwór 0,1 molowy azotanu talawego sporządziliśmy przez odważenie czystego preparatu E. Mercka i koncentrację ustaliliśmy przez oznaczenie talu jako jodku talawego metodą wagową¹¹⁾. Roztwór tiosiarczanu sodowego 0,1 i 1,0 mol. został sporządzony w zwykły sposób, a koncentracje oznaczone na drodze miareczkowej za pomocą roztworów dwuchromianu potasowego ściśle 0,1 i 1,0 normalnych¹²⁾

Miareczkowane roztwory umieszczaliśmy w naczynku do konduktometrycznego miareczkowania, umieszczonego w termostacie wodnym z reguły o temperaturze $20 \pm 0,1^{\circ}$ C. Zawartość naczynka była energicznie mieszana mieszadłem szklanym poruszonym motorkiem elektrycznym. Po dodaniu każdej porcji odczynnika oczekiwaliśmy (o ile w pracy nie zaznaczono, że stosowano inne postępowanie) chwili, aż mierzone przewodnictwo nie ulegało już dalszym zmianom (w roztworach wodnych trwało to kilka sekund, w alkoholowych kilka minut).

Wyniki pomiarów.

I. Miareczkowanie konduktometryczne azotanu talawego tiosiarczanem sodowym w roztworach wodnych.

W pierwszej serii miareczkowań odmierzano po 2 cm^3 0,1 azotanu talawego, rozcieńczano do kreski naczynka elektrolitycznego (objętość 25 cm^3) i miareczkowano 0,1 m tiosiarczanem sodowym.

Miareczkowanie w tych warunkach przebiega bez wytrącenia osadu, gdyż roztwór jest nienasycony względem $Tl_2S_2O_3$. Rozpuszczalność tego związku oznaczyliśmy przez sporządzenie roztworu w przybliżeniu nasyconego w temperaturze około $50^\circ C$ i oziębienie do $20^\circ C$. Po 24 godzinach odpipetowano 10 cm^3 roztworu do odważonej parowniczkki, poczem odparowano w suszarce. W ten sposób wyznaczono rozpuszczalność $2,26\text{ g}$ $Tl_2S_2O_3$ w 1000 cm^3 roztworu. W naszych warunkach roztwór miareczkowany zawierał co najwyżej $2,08\text{ g}$ $Tl_2S_2O_3$ w 1000 cm^3 roztworu.

Wyniki jednego z tego rodzaju miareczkowań, wykonanych szybko w temperaturze $20^\circ C$ są zestawione w tablicy I i na wykresie I.

T a b l i c a 1.

Wyniki miareczkowania konduktometrycznego 2 cm^3 $0,1\text{ m}$ $TlNO_3$ rozcieńczonych do 25 cm^3 i miareczkowanych $0,1\text{ m}$ $Na_2S_2O_3$ w $20^\circ C$.

cm^3 $0,1\text{ m}$ $Na_2S_2O_3$	Wychyl. galw.	cm^3 $0,1\text{ m}$ $Na_2S_2O_3$	Wychyl. galw.
0	5,80	3,25	16,00
0,25	6,70	3,50	16,60
0,50	7,60	3,75	17,00
0,75	8,60	4	17,65
1	9,65	4,25	17,90
1,25	10,60	4,50	18,20
1,50	11,75	4,75	18,40
1,75	12,60	5	18,75
2	13,40	5,25	19,00
2,25	13,90	5,50	19,30
2,50	14,45	5,75	19,60
2,75	15,00	6	19,85
3	15,50		



Rys. 1. Miareczkowanie konduktometryczne 2 cm^3 $0,1\text{ m}$ $TlNO_3$ roztworem $0,1\text{ m}$ $Na_2S_2O_3$ w 20° .

Conductometric titration of 2 cm^3 $0,1\text{ m}$ $TlNO_3$ with $0,1\text{ m}$ $Na_2S_2O_3$ at $20^\circ C$.

Na krzywej (rys. 1) można łatwo zauważyć dwa załamania. Jednakże wyniki różnych miareczkowań wahają się w dość szerokich granicach, tak, że miareczkowanie nie nadaje się w opisanych warunkach do celów analitycznych. Pomimo to można wysnuć wnioski co do składu związków kompleksowych, które powstają w roztworze w miarę dodawania nadmiaru roztworu tiosiarczany sodowego. Średnia z dziesięciu miareczkowań pozwoliła ustalić trzy załamania. Wystąpiły one mniej lub więcej wyraźnie po dodaniu (średnia z dziewięciu pomiarów): 1,98, 3,06 i 4,10 cm³ 0,1 m tiosiarczany do 2 cm³ 0,1 m azotanu talawego. Nie wystąpiło natomiast pierwsze załamanie, jakiego się należało spodziewać w myśl reakcji:



a więc po dodaniu 1 cm³ tiosiarczany. Pierwsze, istotnie zaobserwowane załamanie nastąpiło dopiero po dodaniu 1,98 cm³, można je interpretować jako wynik reakcji:



albo



Drugie obserwowane załamanie odpowiada prawdopodobnie reakcji:



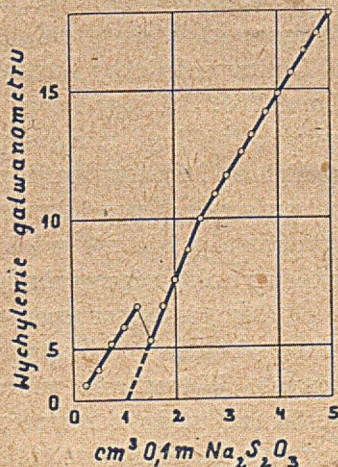
Trzecie i ostatnie zauważone załamanie odpowiadałoby reakcji:



albo



Celem uzyskania załamania odpowiadającego powstaniu $\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_3$, wykonaliśmy miareczkowanie w tych samych stężeniach, lecz w temperaturze



Rys. 2. Miareczkowanie konduktometryczne 2 cm³ 0,1 m TiNO_3 roztworem 0,1 m $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ w temperaturze bliskiej 0° C.

Conductometric titration of 2 cm³ 0,1 m TiNO_3 with 0,1 m $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ at temperature near 0° C.

rze bliskiej 0°C (naczynie konduktometryczne było chłodzone wodą z lodem). Wyniki jednego z miareczkowań w tych warunkach zestawiono w tablicy II i na rys. 2.

T a b l i c a 2.

Miareczkowanie konduktometryczne 2 cm^3 $0,1\text{ m}$ TlNO_3 $0,1\text{ m}$ tiosiarczanem sodowym w temperaturze bliskiej 0°C .

cm^3 $0,1\text{ m}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Wychyl. galw.	cm^3 $0,1\text{ m}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Wychyl. galw.
0	3,0	2,75	11,0
0,25	3,6	3	12,0
0,50	4,2	3,25	12,8
0,75	5,2	3,50	-13,6
1	5,75	3,75	14,3
1,25	6,6	4	15,0
1,50	5,2	4,25	15,8
1,75	6,6	4,50	16,6
2	7,6	4,75	17,2
2,25	8,8	5	17,9
2,50	10,0		

Podczas miareczkowania roztwór pozostawał początkowo klarowny i jego przewodnictwo w miarę dodawania tiosiarczanu wzrastało; dopiero po dodaniu $1,5\text{ cm}^3$ $0,1\text{ m}$ tiosiarczanu następuje wytrącenie osadu i spadek przewodnictwa. Opisane zjawisko następuje niewątpliwie wskutek zmniejszenia się rozpuszczalności $\text{Tl}_2\text{S}_2\text{O}_3$ związanego z obniżeniem temperatury. Zmniejszenie rozpuszczalności nie jest jednak wystarczające, sam pomiar żmudny, gdyż równowagi ustalają się powoli. Interpretacja krzywej nie jest również łatwa i dopuszcza pewną dowolność. Przewodnictwo molowe TlNO_3 i NaNO_2 wynosi w temperaturze 18°C w roztworach o stężeniu $0,01\text{ m}$: 117,9 i 98,1, po przeliczeniu na temp. 0°C przewodnictwa molowe wynoszą kolejno około 74 i 58 (według tablic Landolta). Jeżeliby zatem wytrącał się od początku osad tiosiarczanu tאלawego (na jego miejsce powstawałby azotan sodowy), to należałoby się spodziewać zmniejszania przewodnictwa, czyli pierwszy odcinek krzywej na wykresie 2 powinien opadać. Jego przecięcie z następnym odcinkiem wypadałoby istotnie w okolicy 1 cm^3 (prosta złożona z kresek). Byłby to wtedy punkt, odpowiadający zakończeniu wytrącania $\text{Tl}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Powyższe rozumowanie zostało potwierdzone w zupełności przez miareczkowanie wykonane w roztworach więcej niż dziesięciokrotnie stężonych. W tym celu miareczkowano $2,5\text{ cm}^3$ 1 m TlNO_3 po rozcieńczeniu do 25 cm^3 wodą, roztworem 1 m $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ w temp. 20°C . Wyniki miareczkowania podajemy w tablicy III i na rys. 3.

T a b l i c a 3.

Miareczkowanie konduktometryczne 2,5 cm³ 1 m TlNO₃ roztworem 1 m Na₂S₂O₃ w temp. 20° C.

cm ³ 1 m Na ₂ S ₂ O ₃	Wychyl. galw.	cm ³ 1 m Na ₂ S ₂ O ₃	Wychyl. galw.
0	4,0	1,75	5,50
0,1	3,8	2	7,30
0,2	3,55	2,25	8,90
0,3	3,35	2,50	10,3
0,4	3,05	2,75	11,4
0,5	2,88	3	12,4
0,6	2,60	3,25	13,3
0,7	2,40	3,50	14,0
0,8	2,20	3,75	14,7
0,9	2,00	4	15,3
1	1,80	4,25	15,8
1,1	1,80	4,50	16,3
1,2	1,90	4,75	16,8
1,25	2,40	5	17,2
1,50	3,80		



Rys. 3. Miareczkowanie konduktometryczne 2,5 cm³ 1 m TlNO₃ roztworem 1 m Na₂S₂O₃ w 20° C.
Conductometric titration of 2,5 cm³ 1 m TlNO₃ with 1 m Na₂S₂O₃ at 20° C.

Załamania wystąpiły po przeliczeniu na 2 cm³ 1 m TlNO₃ po dodaniu 0,94 i 2,80 cm³ 1 m Na₂S₂O₃. Już po dodaniu pierwszej kropli tiosiarczanu wytrącał się biały osad, którego ilość w miarę dodawania dalszych kropeł tiosiarczanu silnie wzrastała. Pierwsze załamanie odpowiada wytrącaniu Tl₂S₂O₃. Następuje przedwcześnie (0,94 cm³ zamiast 1,00 cm³!) prawdopodobnie wskutek adsorpcji jonów talawych oraz okluzji przez obfity osad tiosiarczanu talawego.

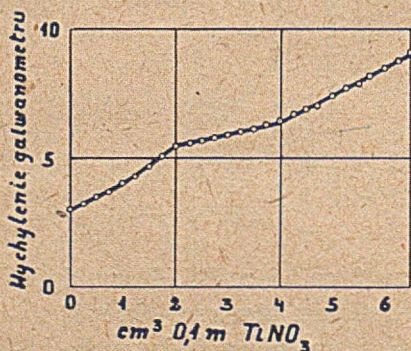
II. Miareczkowanie konduktometryczne tiosiarczanu sodowego roztworem azotanu talawego.

Celem sprawdzenia wyników omówionych w poprzednim ustępie, wykonaliśmy miareczkowanie odwrotne do poprzednich. Rezultaty otrzymane były jeszcze bardziej rozbieżne niż w I serii. Przykład tego rodzaju miareczkowań podaje tablica IV i rys. 4.

T a b l i c a 4.

Miareczkowanie konduktometryczne 2 cm³ 0,1 m Na₂S₂O₃ 0,1 m TiNO₃ w temperaturze 20°.

cm ³ 0,1 m TiNO ₃	Wychyl. galw.	cm ³ 0,1 m TiNO ₃	Wychyl. galw.
0	3,0	3,50	6,1
0,25	3,2	3,75	6,25
0,50	3,5	4	6,4
0,75	3,7	4,25	6,6
1	4,0	4,50	6,9
1,25	4,3	4,75	7,0
1,50	4,7	5	7,4
1,75	5,1	5,25	7,6
2	5,5	5,50	7,9
2,25	5,6	5,75	8,2
2,50	5,7	6	8,5
2,75	5,8	6,25	8,8
3	5,9	6,50	9,1
3,25	6,0		



Rys. 4. Miareczkowanie konduktometryczne 2 cm³ 0,1 m Na₂S₂O₃ roztworem 0,1 m TiNO₃ w 20° C.

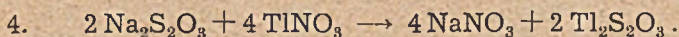
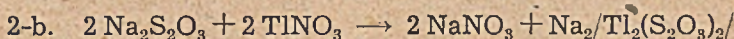
Conductometric titration of 2 cm³ 0,1 m Na₂S₂O₃ with 0,1 m TiNO₃, at 20° C.

Na wykresie 4 dają się wyróżnić wyraźne trzy załamania, mianowicie po dodaniu jednego, dwóch i czterech cm³ 0,1 m TiNO₃ do dwóch cm³ 0,1 Na₂S₂O₃ (rozcieńczonych wodą do 25 cm³). Na niektórych krzy-

wych występowało też załamanie po dodaniu 3 cm³. Załamania odpowiadają prawdopodobnie następującym reakcjom:



albo



Jeżeli porównamy powyższe reakcje (oznaczone liczbami arabskimi) z poprzednimi (oznaczonymi liczbami rzymskimi) to zauważymy, że reakcja 4 jest równoważna reakcji I, reakcja 2 reakcji II i reakcja 1 reakcji IV. Natomiast reakcje 3 i III nie pokrywają się.

III. Miareczkowanie konduktometryczne roztworów azotanu talawego tiosiarczanem sodowym w obecności nadmiaru alkoholu metylowego.

Rezultaty otrzymane w roztworach wodnych są interesujące o ile chodzi o zagadnienie składu związków kompleksowych talu, wskazują jednak, że w roztworach rozcieńczonych (0,08 m) opisane reakcje nie nadają się do celów ilościowych z powodu zbyt wielkiej rozpuszczalności tiosiarczanu talawego. W poszukiwaniu zmniejszenia rozpuszczalności tiosiarczanu talawego przeszliśmy z roztworów wodnych do roztworów ze znacznym nadmiarem alkoholu metylowego. W tym celu do naczynka elektrolitycznego wlewaliśmy odmierzoną ilość azotanu talawego (około 2 cm³) i rozcieńczaliśmy go następnie, dopełniając czystym alkoholem metylowym do 25 cm³. Miareczkowanie konduktometryczne wykonaliśmy roztworem wodnym tiosiarczanu sodowego.

Miareczkowanie konduktometryczne dało w tych warunkach wyniki zadowalające, chociaż trwa długo, gdyż równowagi ustalają się wolno. Osad powstaje odrazu po dodaniu pierwszej kropli tiosiarczanu, w miarę dodawania dalszych ilości tiosiarczanu ilość osadu wzrasta i przewodnictwo maleje aż do osiągnięcia punktu równoważnikowego (na dwa cm³ 0,1 m TlNO₃ 1 cm³ 0,1 m, Na₂S₂O₃). Przy dalszym dodawaniu tiosiarczanu przewodnictwo wzrasta, przyczem kształt krzywej zależy od szybkości miareczkowania. Przebieg miareczkowania szybkiego (bez odczekiwania na ustalenie się wartości przewodnictwa) i wolnego jest zestawiony w tablicach V i VI i na rys. 5 i 6.

T a b l i c a 5.

Miareczkowanie konduktometryczne 2 cm³ 0,1 m TiNO₃ roztworem 0,1 m Na₂S₂O₃ w alkoholu metylowym w temperaturze 20° (miareczkowanie szybkie).

cm ³ 0,1 m Na ₂ S ₂ O ₃	Wychyl. galw.	cm ³ 0,1 m Na ₂ S ₂ O ₃	Wychyl. galw.
0	4,0	3,7	9,5
0,25	3,8	3,8	9,6
0,50	3,6	3,9	8,0
0,75	3,3	4,0	8,2
1	3,1	4,1	8,4
1,25	3,8	4,2	8,6
1,50	4,4	4,3	8,8
1,75	5,05	4,4	9,0
2	5,7	4,5	9,3
2,25	6,4	4,6	9,5
2,50	7,0	4,7	9,7
2,75	7,6	4,8	9,9
3	8,1	4,9	10,1
3,1	8,4	5	10,3
3,2	8,5	5,25	10,7
3,3	8,7	5,50	11,15
3,4	8,95	5,75	11,6
3,5	9,2	6	11,9
3,6	9,3		

T a b l i c a 6.

Miareczkowanie konduktometryczne 2 cm³ 0,1 m TiNO₃ w alkoholu metylowym roztworem 0,1 m Na₂S₂O₃ w temp. 20° (miareczkowanie wolne).

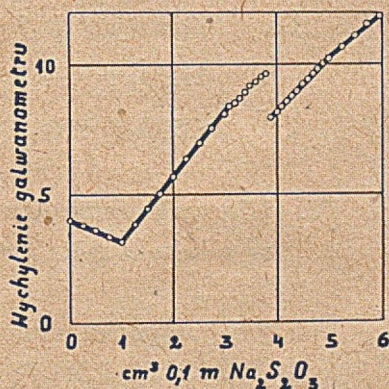
cm ³ 0,1 m Na ₂ S ₂ O ₃	Wychyl. galw.	cm ³ 0,1 m Na ₂ S ₂ O ₃	Wychyl. galw.
0	4,0	1,8	6,42
0,1	3,9	1,9	6,8
0,2	3,8	2	7,1
0,3	3,7	2,1	7,52
0,4	3,6	2,2	7,85
0,5	3,45	2,3	6,65
0,6	3,35	2,4	7,1
0,7	3,2	2,5	7,4
0,8	3,1	2,6	7,4
0,9	3,95	2,7	7,65
1	2,95	2,8	7,8
1,1	3,45	2,9	8,1
1,2	3,90	3	8,4
1,3	4,35	3,25	9,3
1,4	4,80	3,50	10,2
1,6	5,65	3,75	11,0
1,7	6,03	4	11,8

Krzywe miareczkowań 2 cm^3 $0,1 \text{ m}$ TlNO_3 w alkoholu metylowym posiadają, jak widzimy na wykresach 5 i 6, ostre załamania po dodaniu 1 cm^3 $0,1 \text{ m}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Załamanie to występuje w tym samym punkcie niezależnie od szybkości miareczkowania i odpowiada zakończeniu reakcji:



Rys. 5. Krzywa miareczkowania 2 cm^3 $0,1 \text{ m}$ TlNO_3 w alkoholu metylowym roztworem $0,1 \text{ m}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ — miareczkowanie szybkie.

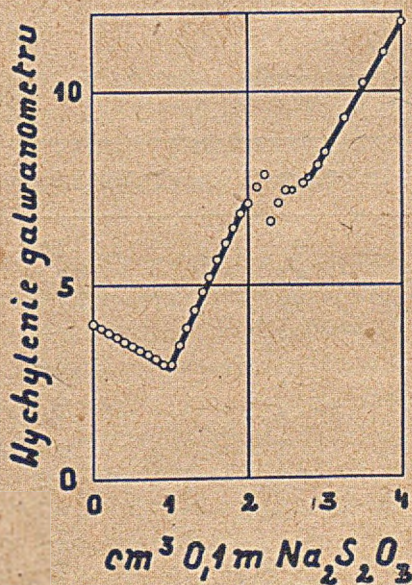
Conductometric titration of 2 cm^3 $0,1 \text{ m}$ TlNO_3 in CH_3OH with $0,1 \text{ m}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ at 20°C — titration swift.



Po przekroczeniu tego załamania przewodnictwo wzrasta, aby po przekroczeniu dodatku 2 kropli tiosiarczanu sodu na 2 drobin TlNO_3 , zmniejszyć się skokiem, równocześnie osad staje się bardziej puszysty i obfity. Po-

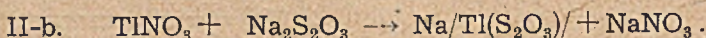
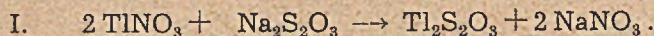
Rys. 6. Krzywa miareczkowania 2 cm^3 $0,1 \text{ m}$ TlNO_3 w alkoholu metylowym roztworem $0,1 \text{ m}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ — miareczkowanie wolne.

Conductometric titration of 2 cm^3 $0,1 \text{ m}$ TlNO_3 in CH_3OH with $0,1 \text{ m}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ — titration slow.



łożenie skoku zależy od szybkości miareczkowania, przy miareczkowaniu powolnym skok następuje tuż po dodaniu 2 kropli tiosiarczanu na 2 TlNO_3 , podczas gdy przy miareczkowaniu szybkim następuje podobne zjawisko dopiero blisko chwili dodania 4 kropli tiosiarczanu na 2 TlNO_3 .

Załamania w miareczkowaniach wolnych wystąpiły po dodaniu (średnia z 5 miareczkowań) 0,995 i 2,15 i 4 cm³ 0,1 m Na₂S₂O₃ na 2 cm³ 0,1 m TiNO₃. Załamania te można przypisać reakcjom.



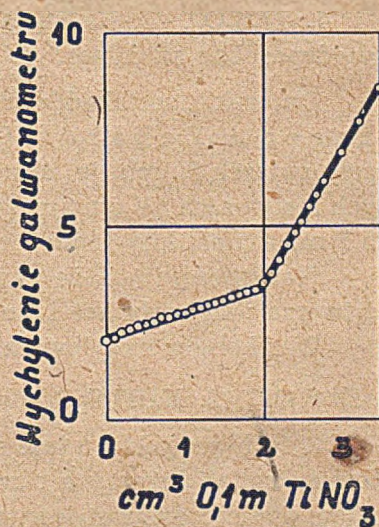
IV. Miareczkowanie konduktometryczne tiosiarczanu sodowego w alkoholu metylowym roztworem azotanu talawego.

W tym przypadku równowagi ustalają się również bardzo powoli. Wynik jednego tego typu miareczkowań jest zestawiony w tablicy VII i na rys. 7. Jest to wynik miareczkowania wolnego (z odczekiwaniem aż do ustalenia się przewodnictwa po każdorazowym dodaniu odczynnika). Miareczkowania szybkie dawały wyniki zmienne i niepewne.

T a b l i c a 7.

Miareczkowanie 1 cm³ 0,1 m Na₂S₂O₃ w alkoholu metylowym roztworem 0,1 m TiNO₃ w 20° C.

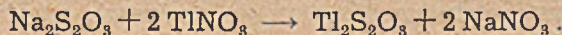
cm ³ 0,1 m TiNO ₃	Wychyl. galw.	cm ³ 0,1 m TiNO ₃	Wychyl. galw.
0	2,0	1,7	3,2
0,1	2,1	1,8	3,25
0,2	2,25	1,9	3,3
0,3	2,3	2	3,5
0,4	2,4	2,1	3,8
0,5	2,4	2,2	4,1
0,6	2,5	2,3	4,5
0,7	2,6	2,4	4,8
0,8	2,6	2,5	5,1
0,9	2,7	2,6	5,5
1	2,7	2,7	5,8
1,1	2,8	2,8	6,15
1,2	2,85	2,9	6,55
1,3	2,9	3	6,85
1,4	3,0	3,25	7,7
1,5	3,0	3,50	8,6
1,6	3,1		



Rys. 7. Krzywa miareczkowania konduktometrycznego 1 cm³ 0,1 m Na₂S₂O₃ w alkoholu metylowym roztworem 0,1 m TiNO₃.

Conductometric titration of 1 cm³ 0,1 m Na₂S₂O₃ in CH₃OH with 0,1 m TiNO₃ at 20° C.

Załamanie następowało zgodnie (średnia trzech miareczkowań wyniosła 2,00 cm³ 0,1 m TiNO₃ na 1,00 cm³ Na₂S₂O₃) z równaniem:



Dyskusja wyników.

Jeżeli spróbujemy zebrać wszystkie otrzymane wyniki, to musimy wyróżnić dwa poruszone zagadnienia: 1. zastosowanie badanych reakcji do celów analitycznych, 2. studium związków kompleksowych tiosiarczanowych talu.

Pierwsze zadanie jest proste, reakcje związane z wytrącaniem osadu tylko wtedy mogą mieć zastosowanie w analizie konduktometrycznej, jeżeli strąca się w czasie miareczkowania osad o możliwie małej rozpuszczalności i określonym stechiometrycznie składzie. Tiosiarczan talawy wykazuje natomiast dość dużą rozpuszczalność, stąd badane reakcje azotanu talawego z tiosiarczanem sodowym w roztworach wodnych rozcieńczonych (roztwory około 0,01 m) nie nadają się do celów analizy ilościowej miareczkowej. Jeżeli jednak rozpuszczalność tiosiarczanu talawego zmniejszymy przez zastąpienie rozpuszczalnika wodnego alkoholem metylowym, to miareczkowanie konduktometryczne daje wyniki ścisłe.

Na podstawie opisanych w tej pracy miareczkowań konduktometrycznych uważamy za stwierdzone istnienie w rozcieńczonych roztworach wodnych następujących związków tiosiarczanu sodowego z jodem talawym:

1. $Tl_2S_2O_3$. 2. $Na/Tl(S_2O_3)/$ lub $Na_2/Tl_2(S_2O_3)_2/$. 3. $Na_3/Tl(S_2O_3)_2/$,
 prawdopodobne są dalsze: 4. $Na_4/Tl_3(S_2O_3)_3/$. 5. $Na/Tl_3(S_2O_3)_2/$.

Związek 1. został oddawna stwierdzony, związek 2. wykryli B r i n t-
 z i n g e r i E c k a r d t (l. c.) przez pomiar współczynników osmotycznych,
 związek 3. opisuje E u l e r (l. c.), związek 4. otrzymali w stężo-
 nych roztworach V o r t m a n i P a d b e r g (l. c.), wreszcie o zwią-
 ku 5 nie znaleźliśmy żadnej wzmianki.

Jest interesujące, że związki o analogicznym składzie (z wyjątkiem
 5.) tworzą jony srebrawe z tiosiarczanem sodowym (l. c.).

W alkoholu metylowym stwierdziliśmy tylko związki:

1. $Tl_2S_2O_3$. 2. $Na/Tl(S_2O_3)/$ względnie $Na_2/Tl_2(S_2O_3)_2/$. 3. $Na_3/Tl(S_2O_3)_2/$.

Z tych związków zdaje się w alkoholu łatwo powstawać związek 2.
 Swcisty kształt krzywych otrzymanych przy miareczkowaniu azotanu ta-
 lawego tiosiarczanem sodowym w alkoholu metylowym pochodzi prawdo-
 podobnie stąd, że z chwilą powstania $Tl_2S_2O_3$ i dodawania nadmiaru tio-
 siarczanu tworzy się związek kompleksowy 2., który początkowo rozpusz-
 cza się, jednak z chwilą przesylenia roztworu wytrąca się jako obfity pu-
 szysty osad (przewodnictwo spada przytem skokiem). Dalszy wzrost prze-
 wodnictwa spowodowany jest dodawaniem nadmiaru tiosiarczanu.

Powyższe badania odnoszą się do roztworów rozcieńczonych i nie
 przesądzają sprawy występowania innych związków kompleksowych
 w roztworach stężonych.

Składamy serdeczne podziękowanie p. prof. dr Tadeuszowi Estrei-
 cherowi, dyrektorowi I Zakładu Chemicznego Uniw. Jag. za niezwykle
 zycziwe umożliwienie wykonania tej pracy.

Zakład Chemii Fizycznej Akademii Górniczej
 i I. Zakład Chemiczny Uniw. Jag.

Summary.

Conductometric titrations of thallos nitrate with sodium thiosul-
 phate and vice versa in diluted aqueous solutions have been executed In
 these experiments the authors have stated that according to the ratio be-
 tween thallos salts and thiosulphate the following compounds are formed
 in diluted solutions (ca 0,01 m): $Tl_2S_2O_3$, $Na[Tl(S_2O_3)]$ or rather $Na_2[Tl_2(S_2O_3)_2]$,
 $Na_3[Tl_2(S_2O_3)_2]$; and probably also $Na_4[Tl_3(S_2O_3)_3]$, $Na[Tl_3(S_2O_3)_2]$. All these
 compounds with exception of compound $Na[Tl_2(S_2O_3)_2]$ have been known
 before.

Conductometric titrations executed in conditions described above cannot be applied to quantitative estimations on account of the comparatively high solubility of thallos thiosulphate.

Conductometric titrations of the same salts in methyl alcohol solutions prove the formation of the compounds 1, 2 and 3 only. These titrations give good quantitative results the first break of the conductometric curve being sharp and corresponding to the precipitation of $Tl_2S_2O_3$.

Przypisy.

- 1) Gmelin - Kraut's Handbuch der anorg. Chemie, tom IV. 1, rok 1911, str. 419 i 465; 2) Mellor, Inorganic and theoretical Chemistry, tom X, rok 1930, str. 549; 3) Vortman i Padberg, Ber., 22, 2638 (1889); 4) Euler, Ber., 37, 1706 (1904); 5) Brintzinger i Eckardt, Z. anorg. Chem., 227, 107 (1936); 6) Z. Kamecki, Roczniki Chem., 19, 227 (1939); 7) Rother i Jander, Z. angew. Chem., 43 930 (1930); 8) Raluca Ripan i E. Popper, Z. anal. Chem., 125, 269 (1943); 9) Jander i Schornstein, Z. angew. Chem., 45, 701 (1932); 10) Jander i Pfundt, Leitfähigkeitstitrationen und Leitfähigkeitsmessungen, wyd. II, 1934; 11) Treadwell, Analytical Chemistry, tom II, wyd. 8, 1935, str. 298; 12) Treadwell, l. c., str. 601.
-

WITOLD ZACHAREWICZ.

O DZIAŁANIU PIĘCIOCHLORKU FOSFORU NA SELENOWE ZWIĄZKI TERPENOWE

Sur l'action du pentachlorure de phosphore sur les combinaisons
terpéniques sélénieux.

(Otrzymano dn. 25. IV. 1947)

Do ustalenia budowy selenków, powstałych działaniem dwutlenku selenu na pinen, nopinen i kamfen, stosowałem dwie metody: a) bromowania¹⁾ i b) B e t r a m a - W a l b a u m a²⁾, przy czym stwierdziłem, że badany selenek terpenowy rozbudowywał się metodą odrębną.

Metoda bromowania, stosowana z powodzeniem do określenia budowy selenków z pinenu, nopinenu i związku selenowego z mentenu³⁾ całkowicie nie nadawała się do rozbudowy selenku z kamfenu i związku selenowego limonenu⁴⁾. Metoda B e t r a m a - W a l b a u m a, za pomocą której ustaliłem budowę selenku z kamfenu, zawiodła w wypadku selenków z pinenu, nopinenu i związku selenowego limonenu⁵⁾.

Przytoczone fakty wskazują, że każdy z wyżej wymienionych selenków, bądź związków selenowych grupy terpenowej, rozbudowuje się metodą i n d y w i d u a l n ą.

Należałoby również zaznaczyć, że metoda bromowania pozostawiała jeszcze wiele do życzenia, ze względu na małą wydajność produktów rozbudowy, a co najważniejsze, nie pozwalała uchwycić pierwszego ogniwa rozbudowy selenków terpenowych, przez co mogły nasuwać się pewne wątpliwości, w związku z ustaleniem ich budowy. Podczas działania bowiem bromu na badany selenek terpenowy, ostatni wydzielał selen i powstawał przy tym nietrwały bromek, który nie mógł być wyosobniony, przez co nie można było uchwycić pierwszego produktu rozbudowy selenków grupy terpenowej.

Na podstawie spostrzeżenia, że pięciochlorkek fosforu wytrąca selen z selenku pinenu, próbowałem zastosować powyższe do rozbudowy selenków terpenowych, szukając takiej metody, któraby nie tylko zwiększyła wydajność produktów rozbudowy tej grupy związków, ale za pomocą której można by kontrolować wszystkie kolejne przejścia, jakim ulega badany związek, a tym samym, stwierdzić niezbitcie budowę poszczególnego terpenowego związku selenu.

Gdy działałem pięciochlorkiem fosforu na selenek z pinenu, wydzielił się selen i powstał związek o składzie $C_{10}H_{15}Cl$ z wydajnością 81%, o wszystkich cechach fizycznych chloroku myrtenylu⁵⁾, którego skręcalność optyczna była wyższa, aniżeli dotychczas spotykana w literaturze. Za pomocą octanu srebra, z chloroku myrtenylu otrzymałem ester octowy z domieszką chlorowca, której nie mogłem usunąć destylacją frakcjonowaną. Ester octowy poddałem zmydleniu, używając alkoholowego roztworu wodorotlenku potasowego, albowiem wodorotlenek baru nie usuwał całkowicie śladów chlorowca. Po zmydleniu estru octowego, otrzymałem alkohol, o stałych fizycznych myrtenolu⁶⁾. Alkohol powyższy z bezwodnikiem kwasu ftalowego dawał kwaśny ester ftalowy, o składzie $C_{18}H_{20}O_4$ i temp. top. 111° — $111,5^{\circ}$. Kwas chromowy utlenił ten alkohol na aldehyd, o stałych fizycznych myrtenalu⁷⁾; przygotowany z aldehydu oksym top. 69° — 70° , a więc tak, jak oksym myrtenalu.

Zarówno stałe fizyczne alkoholu, otrzymanego z chloroku myrtenylu, powstałego przez rozbudowę selenku z pinenu za pomocą PCl_5 , jak i wszystkie pochodne tego alkoholu, świadczą dobitnie, że alkohol ten jest istotnie myrtenolem. Otrzymanie myrtenolu, przez rozbudowę selenku z pinenu, za pomocą pięciochlororku fosforu, jeszcze raz potwierdza budowę selenku z pinenu, jako selenku d w u m y r t e n y l u¹⁾.

Selenek z kamfenu pod wpływem pięciochlororku fosforu, początkowo wydziela osad selenu, który natychmiast znika. Powstały na tej drodze z selenku kamfenu płynny związek, nie daje się oczyścić za pomocą destylacji pod zm. ciśnieniem, bowiem w czasie destylacji ulega rozkładowi z wydzieleniem selenu i selenowodoru.

Związek selenowy z limonenu wobec pięciochlororku fosforu, zachowuje się podobnie, jak i selenek z kamfenu; wydzielony w czasie tej reakcji osad selenu szybko znika, destylacja płynnego produktu reakcji pod zm. ciśn. prowadzi do rozkładu: powstaje selen i selenowodór.

Jak z powyższego wynika, pięciochlorek fosforu, w przypadku selenku z pinenu i nopinenu (selenek z nopinenu jest identyczny z selenkiem z pinenu⁷⁾), daje większą wydajność produktów rozbudowy, oraz możliwość kontroli samego procesu rozbudowy, przewyższa więc wszystkie inne stosowane w tej dziedzinie metody.

Pięciochlorek fosforu całkowicie nie nadaje się do badań nad budową selenku z kamfenu i selenowego związku limonenu.

Metoda rozbudowy związków selenowych grupy terpenowej, za pomocą pięciochlororku fosforu — pozostaje metodą indywidualną, a kwestia znalezienia metody ogólnej do rozbudowy tych związków powyższej grupy nadal pozostaje otwarta.

Część doświadczalna

Działanie PCl_5 na selenek z pinenu. 17,5 g selenku z pinenu (top. 65°) rozpuściłem w 50 g eteru naftowego i powyższy roztwór wkraplałem do 21 g PCl_5 w 30 g eteru naftowego. Reakcja na zimno przebiegała powoli, po ogrzaniu zaś na łaźni wodnej (35°) obficie wydzielał się selen. Po dwugodzinnym staniu w temp. pokojowej, produkt reakcji wlałem do wody z lodem i ekstrahowałem eterem. Wyciąg eterowy przemyłem wodnym roztworem potażu do reakcji obojętnej, osuszyłem na chlorku wapnia i odpędziłem eter. Po odpędzeniu eteru, pozostałość przedestylowałem pod zmn. ciś. (18 mm), zbierając frakcje: 97° (0,1 g.) 97° — $97,5^\circ$ (11,5 g.), $97,5^\circ$ — 98° (2,5 g.) — a więc razem 14,1 g., co stanowi 81% wydajności teoretycznej, obliczonej dla chlorku myrtenylu $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{Cl}$. Ilość wydzielonego przy tej reakcji selenu wynosi 3,5 g; wobec 4 g, przewidzianych teoretycznie, co stanowi 87,5%.

Dalsze frakcjonowanie pod zmn. ciś. powyższych frakcji dało wyniki następujące: (ciśn. 16 mm) 94° — 95° (1 g), 95° (10 g), 95° — $95,5^\circ$ (1,5 g). Frakcja główna posiadała stałe fizyczne:

t. wrz. 95° pod ciś. 16 mm., $\alpha_D^{15} = 187,6^\circ$, $n_D^{15} = 1,50287$, $D_{18}^{18} = 1,0293$.

Analiza fr. głównej (t. wrz. $95^\circ/16$ mm.) (metoda Dęnnsteda)

0,3035 g subst. 0,7832 g CO_2 , 0,2450 g H_2O i 0,0626 g. Cl.

obliczono dla $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{Cl}$: C—70,38%, H—8,8%, Cl—20,82%.

otrzymano: C—70,37%, H—8,97%, Cl—20,63%.

Acetylowanie frakcji głównej. 9,5 g. produktu wrz. w 95° pod ciś. 16 mm. zadałem 19 g. suchego octanu srebra i 76 g. bezwodnego kwasu octowego. Mieszanina ta samorzutnie energicznie rozgrzewała się, wobec czego należało ją mocno ziębić, wydzielal się przy tym obfity osad chlorku srebra. Po ostygnięciu, mieszaninę ogrzewałem na łaźni wodnej (60 — 70°) 4 godziny. Po ukończonej reakcji, usunąłem powstały osad przez odsączenie i kilkakrotnie przemyłem go eterem. Przesącz, złożony z warstwy eterowej, zawierającej kwas octowy, przemyłem wodnym roztworem potażu do reakcji obojętnej, a oddzielony wyciąg eterowy, osuszyłem na siarczanie sodowym. Po odpędzeniu eteru z wyciągu eterowego, pozostałość destylowałem pod zmn. ciśn. (15 mm.) zbierając frakcje: 109° — 113° (0,7 g) 113° — 116° (11 g), 116° — 118° (0,5 g) — razem 12,2 g. Wszystkie powyższe frakcje zawierały ślady chlorowca.

Ponieważ zmydlenie wodą barową w ciągu 5 godzin, (w temp. wrzenia) wszystkich powyżej wymienionych frakcji z acetylowania, nie dało możliwości pozbycia się śladów chlorowca, przeto ponownie zmydliłem je alkoholowym roztworem wodorotlenku potasowego.

Zmydlenie alkoholowym roztworem wodorotlenku potasowego. 9 g produktu, zmydlanego poprzednio 5%

wodą barową, ogrzewałem do wrzenia na łaźni wodnej (5 godzin) z 9% roztworem alkoholowym KOH. Po ostudzeniu, zawartość kolby zalałem wodnym roztworem kwasu meta-fosforowego, do całkowitego usunięcia KOH, a wydzielony produkt zmydlenia (wolny od śladów chlorowca) wyekstrahowałem eterem. Po osuszeniu wyciągu eterowego na siarczanie sodowym, odpędziłem eter, pozostałość zaś rozfrakcjonowałem — (ciśn. 3 mm.), zbierając 2 frakcje: 1. 75°—76° (2,3 g) i 2. 76°—78° (5,5 g). Stałe fizyczne frakcji głównej o temp. wrzenia 76°—78° pod ciśn. 3 mm.

$$\alpha_D^{20} = 39^\circ, n_D^{20} = 1,49777, D_{18}^{18} = 0,9795.$$

F t a l a n. 2 g produktu zmydlenia fr. 75°—76° (ciśn. 3 mm.) zadałem dwoma gramami bezwodnika kwasu ftalowego w 10 g ksylenu. Powyższą mieszaninę ogrzewałem w 130°, przez 5 godzin. Po wyosobnieniu kwaśnego estru ftalowego metodą zwykłą, otrzymałem produkt top. 111°—111,5°.

A n a l i z a f t a l a n u t o p. 111°—111,5°

0,1665 g subst. 0,4413 g CO₂ i 0,1004 g H₂O.

obliczono dla C₁₆H₂₀O₄: C = 72,0%, H = 6,66%, otrzymano: C — 72,28%
H — 6, 7%.

U t l e n i a n i e k w a s e m c h r o m o w y m f r a k c j i g ł ó w n e j z e z m y d l e n i a.

5,5 g prod. frakcji 76°—78° pod ciśn. 3 mm. rozpuściłem w 25 g kwasu octowego i dodawałem małymi porcjami 3,6 g drobno-sproszkowanego dwuchromianu sodowego (1 tlen). Utlenienie trwało 1 godz. Po odpędzeniu w próżni kwasu octowego, pozostałość wyekstrahowałem eterem, wyciąg eterowy zobojętniłem potażem i po osuszeniu na siarczanie sodowym i odpędzeniu eteru — pozostałość destylowałem pod ciśn. 3 mm., zbierając frakcje: 66°—68° (2 g), 68°—110° (1 g). Frakcja wrząca w temp. 66°—68° (3 mm.) miała stałe fizyczne: $\alpha_D^{18} = 16,9^\circ, n_D^{18} = 1,50153$

oraz redukowała amoniakalny roztwór wodorotlenku srebra, z kwasem fuksyno-siarkawym dawała intensywne fioletowe zabarwienie.

O k s y m z f r a k c j i 66°—68° (3 mm.). 1,7 g produktu rozpuściłem w 5 g etanolu i zadałem 1,7 g chlorowodoru semikarbazydu i 3,4 g K₂CO₃. Powyższą mieszaninę ogrzewałem na łaźni wodnej do wrzenia w ciągu 1 godz. Wyosobniony oksym, po krystalizacji z wodnego metanolu top. 69°—70°. Temp. topn. mieszaniny powyższego oksymu, z równą ilością oksymu myrtenalu nie dawała żadnej depresji.

D z i a ł a n i e PCl₅ n a s e l e n e k z k a m f e n u. 1,75 g selenku z kamfenu rozpuściłem w benzynie i wkraplałem powyższy roztwór do 2,1 g PCl₅ w 5 g benzyny (fr. 55°). Przy wkraplaniu wytrącał się osad selenu, który natychmiast znikał. Po wylaniu produktów reakcji do wo-

dy z lodem, wyekstrahowałem je eterem, zobojętniłem potażem. Próba destylacji pod zm. ciśn., wyosobnionego produktu działania PCl_5 na selenek z kamfenu, dała wyniki ujemne, ponieważ w czasie destylacji (ciśn. 5 mm.) zachodził rozkład z wydzieleniem selenu i selenowodoru.

Działanie PCl_5 na związki selenowe z limonenu.

35 g. związków selenowych, powstałych działaniem SeO_2 na limonen (nielotnych z parą wodną) rozpuściłem w 35 g benzyny (fr. wrz. 55°) i wkraplałem do 42 g PCl_5 w 50 g benzyny. Od razu, przy wkraplaniu, zachodziła energiczna reakcja, przy czym wytrącony początkowo osad selenu wkrótce zniknął. Po całkowitym wkropleniu benzynowego roztworu związków selenowych z limonenu, powyższą mieszaninę ogrzewałem na łaźni wodnej (35°) w ciągu 2 godz. Produkty reakcji wylałem do wody z lodem i ekstrahowałem eterem. Wyciąg eterowy zobojętniłem wodnym roztworem potażu i po osuszeniu na siarczanie sodowym (przy suszeniu częściowo wytrącał się selen), odpędziłem eter i benzynę. Pozostałość usiłowałem przedestylować pod zm. ciśn. (5 mm.), przy destylacji następował energiczny rozkład z wydzieleniem selenu i selenowodoru.

Streszczenie

W wyniku działania pięciochlororku fosforu na selenek z pinenu, otrzymałem chlorek myrtenylu $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{Cl}$, obok wydzielonego selenu. Chlorek myrtenylu, za pomocą octanu srebra i zmydleniu powstałego estru, rozbudowuje się na myrtenol-alkohol $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$. Myrtenol utlenia się na myrtenal-aldehyd, z którego powstaje oksymyrtenalu. Otrzymane powyższe produkty rozbudowy selenu z pinenu jeszcze raz niezbiecie potwierdzają jego budowę, jako selenu dwumyrtenylu. Pięciochlorek fosforu nie nadaje się wcale do rozbudowy selenu z kamfenu i selenowego związku limonenu.

Zakłady Chemii Organicznej

Uniwersytetu Stefana Batorego w Wilnie

i

Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu

R é s u m é.

L'action du pentachlorure de phosphore sur le sélénure du pinène conduit à la formation du chlorure de myrtényle $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{Cl}$. Il se précipite en même temps une certaine quantité du sélénium libre.

A partir du chlorure de myrtényle on obtient un alcool $C_{10}H_{16}O$ — le myrténol identifié sous forme de l'éther phtalique acide (p. f. 111,5°). L'oxydation du myrthenol conduit à la formation du myrténal identifié sous forme d'oxime, (p. f. 70°).

Tous les produits obtenus à partir du séléniure du pinène par PCl_5 confirment, que ce séléniure est en réalité le séléniure du dimyrtényle.

Pour déterminer la structure du séléniure de camphène et des combinaisons séléniques du limonène, PCl_5 est absolument inefficace.

Laboratoires de Chimie Organique
de l'Université Stefan Batory de Wilno
et
de l'Université Mikołaj Kopernik de Toruń

PRZYPISY

- 1) W. Zacharewicz, Roczniki Chem. 16, 290, (1936); 2) Bertram i Walbaum, J. prakt. Chem. 49, 7, (1894); 3) W. Zacharewicz, — O działaniu dwutlenku selenu na p-menten, praca następną w bież. zesz. R. Ch.; 4) W. Zacharewicz, O działaniu dwutlenku selenu na limonen, praca dotychczas nie ogłoszona drukiem; 5) Semmler, Bartelt, B. 40, 1363 (1907); 6) Soden, Elze, Chem. Zeit 29, 1031 (1905); 7) W. Zacharewicz, Roczniki Chem. 17, 630 (1937).

O DZIAŁANIU DWUTLENKU SELENU NA P-MENTEN*).

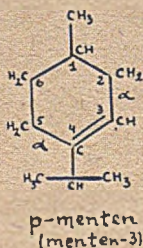
Sur l'action de l'oxyde de sélénium sur le p-menthène.

(Otrzymano dn. 7. V. 1947.)

W poprzednich pracach¹⁾, poświęconych zagadnieniu działania dwutlenku selenu na terpeny dwupierścieniowe stwierdziłem, że pod wpływem SeO_2 mogą zachodzić cztery typy reakcji: I-y esteryfikacji (kamfen w izoborneol), II-i izomeryzacji (nopinen w pinen), III-ci utlenienia (pinen na myrtenol, myrtenal; nopinen na pinokarweol, pinokarwon), IV — typ tworzenia się selenków (z pinenu, nopinenu, kamfenu).

Przy tym należałoby podkreślić, że I-y typ reakcji, jak również i II-gi typ reakcji — są naogół rzadko spotykane i zależne od natury badanego terpenu dwupierścieniowego. III-ci typ reakcji obserwujemy wtedy, gdy związek terpenowy posiada w alfa — położeniu do wiązania podwójnego grupę metylenową (reguła *Riley'a*²⁾, z wyjątkiem pinenu, gdzie stwierdziłem odchylenie od reguły *Riley'a*. Wreszcie IV-y typ reakcji zachodzi, bez względu na stopień uwodornienia węgla, w alfa położeniu do wiązania podwójnego.

Po stwierdzeniu powyższego w grupie terpenów dwupierścieniowych, zająłem się kolejno studiami nad działaniem dwutlenku selenu na terpeny jednopierścieniowe. Do badań obrałem p-menten (menten-3), związek posiadający dwie grupy metylenowe w α -położeniu do wiązania podwójnego.



Należałoby zaznaczyć, że *Borgwardt*³⁾ utleniał już p-menten dwutlenkiem selenu, oraz otrzymał produkty reakcji, z których wyosobnił i zbadał tylko jeden, a mianowicie keton, który uznał za menten-3-on-5; innych produktów utlenienia, jak również powstałych przy tej reakcji połączeń selenowych (które, wedle *Borgwardta*, powstają) — nie badał.

*) Praca częściowo referowana na posiedzeniu sekcji organicznej IV Zjazdu Chemików Polskich w Wilnie (czerwiec 1938 r.).

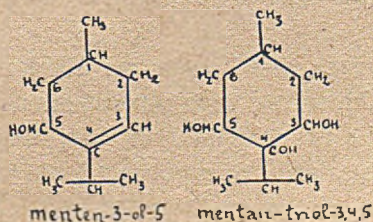
Ponieważ w grupie terpenów dwupierścieniowych, obok produktów utlenienia, powstałych działaniem SeO_2 , wyosobniłem i zbadałem nowy typ związków — selenków terpenowych, przeto nasuwało się pytanie, czy z terpenów jednopierścieniowych pod wpływem SeO_2 , prócz produktów dalszego utlenienia, jakie otrzymał B o r g w a r d t (keton), powstają także pierwsze produkty utlenienia (alkohole)? Poza tym najwięcej mnie absorboowało zagadnienie, czy selenowe pochodne, powstające przy utlenieniu p-mentenu, a tylko spostrzeżone, a nie badane przez B o r g w a r d t a, budową są pokrewne selenkom grupy terpenów dwupierścieniowych, czy też stanowią grupę całkiem odrębną?

Przystępując do utlenienia p-mentenu, zachowałem te same warunki, co przy pinenie ¹⁾, a więc ogrzewałem p-menten do 60° i wkraplałem alkoholowy roztwór SeO_2 , biorąc $\frac{1}{2}$ mola SeO_2 na 1 mol p-mentenu, dążąc do otrzymania pierwszego produktu utlenienia p-mentenu-alkoholu, którego B o r g w a r d t bądź nie otrzymał, bądź nie wyosobnił.

Produkty reakcji powstałe działaniem SeO_2 na p-menten rozdzieliłem na lotne i nielotne z parą wodną. Lotne produkty z parą wodną, obok małych ilości niezmienionego p-mentenu i menten-3-onu-5 (semikarbazon top. 175° — 176°), składały się głównie z alkoholu, który z bezwodnikiem ftalowym dawał kwaśny ester ftalowy o składzie $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_4$, top. 123° . Kwas chromowy utlenia ten alkohol na keton menten-3-on-5, (semikarbazon top. 175° — 176°), identyczny ze związkiem, otrzymanym przez B o r g w a r d t a ³⁾. Z powyższego wynika, że alkohol, powstały przez utlenienie p-mentenu dwutlenkiem selenu, jest menten-3-olem-5. Taki sam alkohol na innej drodze otrzymali U r b a n i K r e m e r s ⁴⁾, a mianowicie przez redukcję oksymu menten-3-onu-5.

Fakt otrzymania tylko menten-3-olu-5 i menten-3-onu-5, przez utlenienie p-mentenu dwutlenkiem selenu, świadczy, że tylko jedna z dwu grup metylenowych p-mentenu, położonych w sąsiedztwie podwójnego wiązania, uległa utlenieniu, a więc grupa w położeniu -5. Grupa metylenowa w położeniu -2 pozostała nietknięta.

Przez ostrożne utlenienie menten-3-olu-5, za pomocą 3% roztworu nadmanganianu potasu w 0° (jeden tlen), otrzymałem nowy α -glicerol, mentan-triol-3,4,5, o składzie $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_3$, top. 147° — 148° .



Po zbadaniu produktów reakcji lotnych z parą wodną, zająłem się produktami nielotnymi. Produkty nielotne z parą wodną stanowiły gęstą masę barwy wiśniowej, o konsystencji syropu. Masa ta zawierała związki seleno-organiczne. Próby krystalizowania tej masy, ewent. przedestylowania pod zmn. ciśnieniem — zawiodły (rozkład przy destylacji).

Nie rozporządzając czystym związkiem selenowym p-mentenu, poddałem analizie produkt surowy (po doprowadzeniu do stałej wagi w eksykatorze próżniowym). Analiza surowego produktu dała wyniki na selen bliskie dla związku o wzorze: $C_{20}H_{34}Se$, a jakkolwiek wyniki te są raczej orientacyjne, to wskazują jednak, że selenowy związek p-mentenu nie zawiera w swoim składzie tlenu.

Na podstawie powyższego, powstaje pytanie, czy surowy, selenowy związek p-mentenu, skoro nie posiada w swym składzie tlenu, nie jest przypadkiem selenkiem terpenowym, oraz, czy jest związkiem jednorodnym, czy też mieszaniną kilku związków selenowych. Nie mając do dyspozycji zupełnie czystego związku selenowego p-mentenu, nie można bezpośrednio odpowiedzieć na powyższe pytania. Pozostaje tylko droga pośrednia, przez rozbudowę surowego selenowego związku p-mentenu.

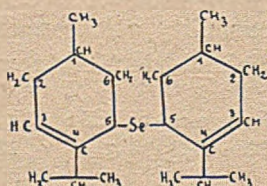
Do rozbudowy surowego, selenowego związku p-mentenu, zastosowałem metodę bromowania ¹⁾, która przy selenkach z pinenu i nopinenu dała możliwość ustalenia budowy tych związków.

A więc surowy związek selenowy p-mentenu rozpuściłem w chloroformie i ustawicznie ziębiąc wkraplałem brom; wytrącał się natychmiast przy tym obficie selen; ilość wydzielonego selenu wyniosła 98,4% teorii w przeliczeniu na $C_{20}H_{34}Se$.

Powstały w powyższy sposób produkt przyłączenia bromu do związku selenowego p-mentenu był nietrwały (pod zmn. ciśn. destyluje z rozkładem), wobec czego poddałem go esteryfikacji octanem srebra. Powstały octan rozfrakcjonowałem pod zmn. ciśnieniem, a ponieważ wszystkie frakcje octanu zawierały ślady bromu przeto octan zmydliłem; wyosobniony, po zmydleniu octanu, alkohol posiadał wszystkie cechy fizyczne menton-3-olu-5. Przygotowany, z tego alkoholu, kwaśny ester ftalowy, posiadał skład $C_{18}H_{22}O_4$ i temp. top. 123° . Mięszanina równych ilości tego estru z kwaśnym estrem ftalowym menten-olu-5, nie wywołała obniżenia temperatury topnienia.

Zarówno stałe fizyczne, jak i pochodna alkoholu, otrzymanego z rozbudowy surowego związku selenowego p-mentenu wykazują, że ten alkohol jest identyczny z alkoholem, powstałym bezpośrednio przy utlenieniu p-mentenu dwutlenkiem selenu, z czego wynika, że powyższy alkohol jest menten-3-olem-5.

Otrzymanie, przy rozbudowie surowego związku selenowego p-mentenu, tylko jednego produktu rozbudowy — alkoholu, menten-3-olu-5 wykazuje: 1) że, nielotne z parą wodną, surowe produkty selenowe zawierają tylko j e d e n związek selenowy; 2) że związek selenowy p-mentenu, powstały przy działaniu SeO_2 na p-menten winien być selenkiem dwumentenyli, z grupą Se przy węglu 5-ym, czyli przy tym samym węglu, który utlenia dwutlenek selenu w p-mentenie, tak jak np. w pinenie powstaje selenek dwumyrtenyli 1) z Se przy tym samym węglu, jaki utlenia dwutlenek selenu, albo, jak w nopinenie powstaje selenek dwupinokarwyli 2).



selenek dwumentenyli

Niewielkie ilości surowego związku selenowego p-mentenu, nie pozwoliły na jego rozbudowę za pomocą pięciochlorku fosforu, odczynnika, który w wypadku selenku dwumyrtenyli dał możliwość kontrolowania całego procesu rozbudowy selenku 5). Wobec tego, niema bezpośredniego dowodu budowy selenku dwumentenyli.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA.

U t l e n i e n i e p - m e n t e n u . Do 178 g. mentenu-3, przygotowanego z mentolu-3, metodą K. Sławińskiego 6)

($\alpha_D^{25} = 39,2^0$, $[\alpha]_D = 47,56^0$, $D_4^0 = 0,8241$, $n_D^{25} = 1,44912$, temp. wrz. $167^0 - 168^0$), w kolbie z chłodnicą zwrotną, wkraplałem alkoholowy roztwór SeO_2 (72,2 g, SeO_2 w 140 g etanolu, co odpowiada 0,5 mola SeO_2 na 1 mol p-mentenu). Po całkowitym wkropleniu powyższego roztworu, mieszaninę ogrzewałem przez 4 godziny w 80^0 (łaźnia wodna). Po ostudzeniu, odsączyłem 28,1 g wytrąconego przy tej reakcji selenu (54% Se, zawartego w 72,2 g SeO_2). Po oddzieleniu wytrąconego selenu, pozostałe produkty działania SeO_2 na p-menten odpędziłem z parą wodną, rozdzielając je na lotne i nielotne z parą wodną.

Lotne z parą wodną produkty reakcji, po osuszeniu na siarczanie sodowym, przedestylowałem pod zmniejszonym ciśnieniem, zbierając niezmienny p-menten (42 g, co stanowi 24% w stosunku do użytego p-mentenu), obok produktów utlenienia p-mentenu (90 g). Produkty utlenienia p-mentenu zadałem nasyconym roztworem siarczanu sodowego i skłócałem

na trzęsawce przez 6 godzin. Po rozłożeniu połączenia siarczynowego, otrzymałem 1,5 g produktu wrzącego w temp. 112° — 115° (ciśn. 14 mm), z którego przygotowałem semikarbazon metodą zwykłą. Powstały semikarbazon topił się w 175° — 176° .

Analiza semikarbazonu top. 175° — 176° .

0,1910 g subst. $35\text{ cm}^3\text{ Na}_2$ ($21,5^{\circ}$, 731 mm.). $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$ oblicz. N = 20,09%, otrzymano N = 20,08%.

Otrzymany powyżej semikarbazon jest identyczny z semikarbazonem menten-3-onu-5 Borgwardta³).

Lotne z parą wodną produkty utlenienia p-mentenu, nie dające połączenia siarczynowego poddałem czterokrotnemu frakcjonowaniu.

Wyniki 4-go frakcjonowania: ciśn. 17 mm. 100° — 101° (11 g, $\alpha_D = 17,1^{\circ}$), 101° — 102° (10 g, $\alpha_D = 17,6^{\circ}$), 102° — 104° (38 g, $\alpha_D = 18,1^{\circ}$)

powyżej 104° (7 g, $\alpha_D = 14,9^{\circ}$).

frakcja wrz. w 102° — 104° (ciśn. 17 mm.) posiadała nast. stałe fizyczne: $\alpha_D = 18,1^{\circ}$;

$n_D^{25} = 1,46985$; $D_0^0 = 0,9255$.

Ftalan. 5 g produktu fr 102° — 104° rozpuściłem w 15 g ksyłenu i po dodaniu 5 g bezwodnika ftalowego, ogrzewałem przez 5 godz. w temp. 125° — 130° . Wyosobniony kwaśny ftalan przekrystalizowałem z mieszaniny eteru etylowego i ligroiny. Temp. top. ftalanu 123° , $[\alpha]_D = 0,55$ (aceton). Analiza ftalanu, 0,2276 g. subst. 0,5954 g CO_2 i 0,1460 g H_2O .

Obliczono dla $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_4$: C = 71,52%, H = 7,28%, otrzymano: C = 71,34%, H = 7,12%.

Utlenienie kwasem chromowym. 2,2 g produktu fr. 102° — 104° rozpuściłem w 10 g kwasu octowego i dodawałem małymi porcjami 1,45 g dwuchromianu sodowego. Po odpędzeniu w próżni kwasu octowego, pozostałość wyekstrahowałem eterem. Wyciąg eterowy zobojętniłem potażem i po odpędzeniu eteru, otrzymałem 1,2 g produktu, wrzącego w 111° — 113° pod ciśn. 13 mm.

Semikarbazon z 1,2 g produktu utlenienia (wrz. 111° — 113° pod ciśn. 13 mm) przygotowałem metodą zwykłą. Powstały semikarbazon top. 175° — 176° (z metanolu). Przez zmieszanie równych ilości semikarbazonów: niniejszego z semikarbazonem, otrzymanym w lotnych z parą wodną produktach utlenienia p-mentenu, nie zaobserwowałem żadnego obniżenia temperatury topnienia, a więc otrzymany powyżej semikarbazon jest semikarbazonem menten-3-onu-5.

Utlenienie nadmanganianem potasu. 15,4 g produktu frakcji 102° — 104° (ciśn. 17 mm) rozpuściłem w 100 cm^3 acetonu i ustawicznie ziębiąc w 0° wkraplałem 350 cm^3 3% wodnego roztworu KMnO_4 (I-tlen). Utlenienie trwało 1,5 godziny. W powyższy sposób utleniłem 30,8 g produktu wyjściowego. Po utlenieniu, dodałem 17 g siarczanu

magnezu i odpędziłem z parą wodną aceton i lotne produkty utlenienia. Pozostałość stężyłem pod zmniejsz. ciśn. do malej objętości i po nasyceniu siarczanem sodowym, ekstrahowałem eterem obojętne produkty utlenienia. Po odpędzeniu eteru, otrzymałem 3,5 g obojętnych produktów utlenienia. Po przekryształizowaniu z chloroformu, obojętne produkty utlenienia topiły się w 147°—148°.

Analiza prod. top. 147°—148°. 0,2073 g subst. 0,4854 g CO₂ i 0,1960 g H₂O.; C₁₀H₂₀O₃ — obliczono: C = 63,83%, H = 10,64%, otrzymano: C = 63,86%, iH = 10,50%.

Produkty nielotne z parą wodną. Pozostałość w kolbie destylacyjnej, po odpędzeniu lotnych z parą wodną produktów utlenienia p-mentenu, stanowiła masę gęstą barwy wiśniowej (60 g). Próby wykrywania tej masy w niskich temperaturach (wymrażanie), jak i przez rozcieńczenie i wytrącenie nie dały pozytywnych wyników. Analiza jakościowa tej masy wykazała obecność selenu, a więc — masa ta zawierała związek selenowy.

Analiza surowego związku selenowego. 0,5530 g subst. 0,1278 g selenu C₂₀H₃₄Se oblicz. Se = 22,4%, otrzymano: Se = 23,1%.

Działanie bromu na selenowy związek z p-mentenu. 56 g surowego produktu, nielotnego z parą wodną, wolnego od wilgoci, rozpuściłem w 112 g bezwodnego chloroformu i ustawnie ziębiąc powyższy roztwór, małymi porcjami (przez wkraplanie) dodawałem 25,3 g Br. w 25 g chloroformu. Po całkowitym wkropleniu bromu, odsączyłem wytrącony selen (12,3 g, teoret. — 12,5 g — co stanowi 98,4% teorii, przy obliczeniu na C₂₀H₃₄Se). Po odsączeniu osadu selenu, pozostałość ciekłą, po odpędzeniu chloroformu, próbowałem przdestylować pod zmn. ciśn. Próba destylacji nie powiodła się (rozkład), wobec czego ciekły produkt działania bromu na selenowy związek z p-mentenu, zadałem 90 g octanu srebra w 180 g bezwodnego kwasu octowego. Po 48 godz. staniu i ogrzewaniu w ciągu 6 godz (60°), odsączyłem wytrącony bromek srebra, przesącz poddałem ekstrakcji eterowej i po zobojętnieniu wodnym roztworem potażu wyciągu eterowego, odpędziłem eter. Po odpędzeniu eteru, pod zmn. ciśn. (19 mm) frakcjonowałem: 100°—115° (10 g), 115°—120° (5 g), wszystkie frakcje zawierały ślady bromu, wobec czego, celem oczyszczenia, poddałem powyższe frakcje zmydleniu.

Zmydlenie 15 g prod. fr. 100—120° zadałem 500 cm³ 5% wodnego roztworu wodorotlenku baru i ogrzewałem z chłodnicą zwrotną w ciągu 5 godz. Po zmydleniu, produkt reakcji wyosobniłem i poddałem go frakcjonowaniu pod zmn. ciśn.

F r a k c j o n o w a n i e. (ciśn. 15 mm.) 95°—100° (1,5 g), 100°—102° (3,3 g), 102°—104° (3,2 g). Frakcja 100°—102° pod ciśn. 15 mm. posiadała stałe fizyczne: $\alpha_D^{20} = 18^\circ$, $n_D^{20} = 1,4684$, $D_0^0 = 0,9237$, a więc wszystkie stałe fizyczne menten-3-olu-5. Z powyższej frakcji przygotowałem ftalan.

F t a l a n przygotowałem metodą zwykłą, wychodząc z 3,3 g produktu fr. 100°—102°. Po przekrystalizowaniu z mieszaniny eteru etylowego i ligroiny, kwaśny ester ftalowy topił się w temp. 123° (temp. topn. ftalanu menten-3-olu-5), $[\alpha]_D = 0,64^\circ$ (aceton). Mieszanina równych ilości powyższego ftalanu z ftalanem menten-3-olu-5, nie dawała żadnego obniżenia temp. topnienia tej mieszaniny.

A n a l i z a f t a l a n u t o p. 123°. 0,1440 g subst., 0,3778 g CO₂ i 0,0916 g H₂O C₁₈H₂₂O₄ oblicz: C = 71,52%, H = 7,28%, otrz.: C = 71,55% i H = 7,07%.

Zarówno temperatura topnienia ftalanu, jak i wyniki analizy wykazują, że alkohol, powstały z rozbudowy, przy pomocy bromu, surowego związku selenowego p-mentenu istotnie jest menten-3-olem-5, a związek selenowy p-mentenu jest selenkiem dwumentenyłu.

STRESZCZENIE WYNIKÓW

Działając dwutlenkiem selenu na p-menten (menten-3), otrzymałem obojętne produkty utlenienia oraz związek selenowy.

Wśród obojętnych produktów utlenienia p-mentenu wyosobniłem alkohol drugorzędowy menten-3-ol-5 (ftalan top. 123°), obok niewielkich ilości ketonu menten-3-onu-5. Kwas chromowy utlenia menten-3-ol-5 na menten-3-on-5 (semikarbazon top. 175°—176°). Nadmanganian potasowy utlenia menten-3-ol-5 na nowy glicerol mentan-triol-3, 4, 5, o wzorze C₁₀H₂₀O₃, top. 147°—148°.

Jakkolwiek p-menten posiada dwie grupy metylenowe, w alfa-położeniu do podwójnego wiązania, tylko jedna grupa w położeniu — 5 ulega utlenieniu dwutlenkiem selenu, druga grupa metylenowa w położeniu — 2, w warunkach naszego doświadczenia, utlenieniu dwutlenkiem selenu nie ulega.

Związek selenowy, powstały z p-mentenu pod wpływem dwutlenku selenu, za pomocą rozbudowy bromem, a więc pośrednio, można uważać za selenek dwumentenyłu, z selenem przy tym samym węglu 5-ym p-mentenu, który ulega utlenieniu przez dwutlenek selenu.

R é s u m é

L'action de l'oxyde de sélénium sur le p-menthène (menthène-3) conduit à la formation de séléniure et de produits neutres.

Parmi les produits neutres d'oxydation on trouve les deux degrés d'oxydation du p-menthène; soit un alcool secondaire — le menthène-3-ol-5 et une cétone, menthène-3-on-5 (en petite quantité).

L'acide chromique oxyde le menthène-3-ol-5 au menthène-3-on-5 (sémicarbazone fond. 175°—176°). Le menthène-3-ol-5 oxydé avec du permanganate de potassium forme un nouvel glycerol, menthane-triol- 3, 4, 5.

Quoique p-menthène possède deux groupes méthyléniques, situés en position - α par rapport à la double liaison, un seul de ces groupes seulement — celui situé en position-5 — est oxydé par l'oxyde de sélénium, par contre — dans nos conditions d'expérience du moins — le groupe méthylénique en position-2 n'est pas attaqué.

Le composé séléinique qui se forme par l'action de SeO_2 sur le menthène peut être regardé comme le séléniure de dimenthényle — ce qui a été prouvé indirectement par l'action du brome.

Le sélénium en séléniure dimenthényle unit les deux radicaux de p-menthène en position-5, attaquée par le SeO_2 pendant l'oxydation du p-menthène.

Laboratoires de Chimie Organique
de l'Université Stefan Batory de Wilno
et
de l'Université Mikołaj Kopernik de Toruń

PRZYPISY

- 1) W. Zacharewicz, Roczniki Chemii 16, 290 (1936) i 17, 630 (1937); 2) H. L. Riley, J. F. Morley, N. A. C. Friend, J. Chem. Soc. 1875 (1932); 3) E. Borgwardt i E. Schwenk, J. Amer. Chem. Soc. 56, 1185 (1934) i C. II. 54 (1934); 4) Urban, Kremers, Beilstein Handbuch d. organ. Chem. Band VI. 61; 5) W. Zacharewicz, Roczniki Chem. 22, (1948); 6) K. Sławinski, C. I. 1058 (1897).

J. MOSZEW, B. BUCZKÓWNA i S. SMOLIŃSKI

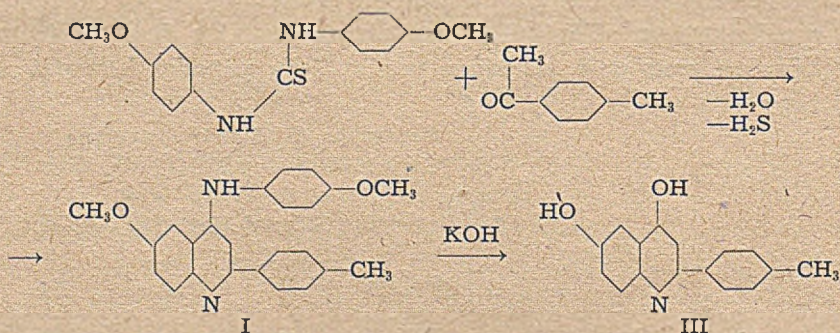
SYNTEZA I PRZEMIANY NOWYCH POŁĄCZEŃ TYPU 2-ARYLO-4-ARYLOAMINOCHINOLINY.

Synthèses et transformations de composés du type de la 2-aryl-4-arylamino-quinoléine.

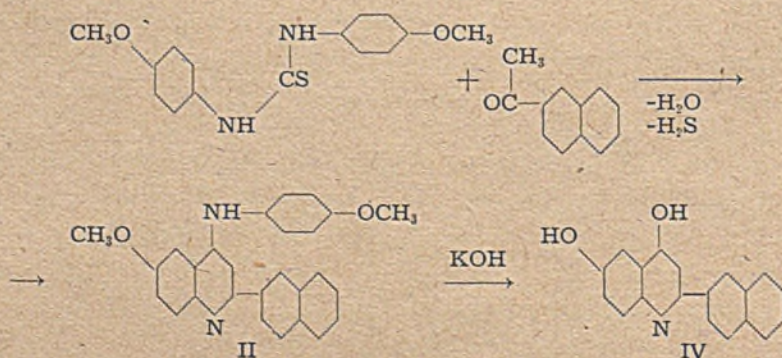
(Otrzymano dn. 27. XII. 1946)

Stosując podaną w r. 1932¹⁾ metodę syntezy związków chinoliny-
wych zajęliśmy się w dalszym ciągu procesami kondensacji niektórych
alkilo-aryloketonów z połączeniami typu tiokarbanilidu, w celu uzyskania
nowych połączeń 2-arylo-4-aryloamino-chinoliny. W szczególności stu-
diowane były:

1) kondensacja *p*-metyloacetofenonu z dwu-*p*-anizylo-tiomocznikiem.
Jej produktem jest 2-*p*-tolilo-4-*p*-anizydyno-6-metoksychinolina, I, (bez-
barwne słupek o t. t. 174°)



2) kondensacja β-acetonaftalenu z dwu-*p*-anizylo-tiomocznikiem.
Produkt kondensacji: 2-β-naftylo-4-*p*-anizydyno-6-metoksychinolina, II,
(bezbarwne igły o t. t. 191—192°)



Otrzymane połączenia I i II o charakterze zasad drugo-trzecio-rzędowych, są substancjami bezbarwnymi, tworzącymi jednak barwne sole np. chlorowodorki i pikryniany. Poddane zaś działaniu ługu alkoholowego pod ciśnieniem w temp. 200° odszczepiają resztę *p*-anizydyny w położeniu 4, równocześnie jednak także ich eterowa grupa metoksylova w położeniu 6 ulega hydrolizie, połączonej z odszczepieniem metylu. Jako produkty hydrolizy tworzą się: w przypadku zasady I 2-*p*-tolilo-4, 6-dwuoksychinolina (III, zielonkawo żółte igły, t. t. 303—305°), z zasady zaś II 2-β-naftylo-4, 6-dwuoksychinolina (IV, żółte igły o t. t. 248—249° z rozkł.).

Opis doświadczeń.

Kondensacja *p*-metyloacetofenonu z dwu-*p*-anizylotiomocznikiem. 2-*p*-tolilo-4-*p*-anizydyno-6-metoksychinolina (I).

11 g *p*-metyloacetofenonu i 24 g dwu-*p*-anizylotiomocznika ogrzewa się przez godzinę w temp. 180°, podnosząc następnie zwolna w ciągu 5 godzin temp. do 240°. Nadmiar ketonu i wytworzoną *p*-anizydynę oddestylowuje się w próżni, poczem masę reakcyjną zadaje po oziębieniu małą ilością benzenu. Uzyskany osad odsącza się i krystalizuje z alkoholu. Bezbarwne słupki o t. t. 174°, łatwo rozp. w kwasie octowym. W zimnym stęż. kwasie siarkowym substancja rozpuszcza się z żółtym zabarwieniem i zieloną fluorescencją.

Analizy: 0,0278 g subst., 0,0789 g CO₂, 0,0140 g H₂O.

0,0260 g subst., 1,72 cm³ N (24°, 752 mm).

C₂₄H₂₂O₂N₂. — Obl. C 77,79, H 5,98, N 7,56. — Znal. C 77,41, H 5,64, N 7,43.

C h l o r o w o d o r e k, C₂₄H₂₂O₂N₂. HCl, wydziela się po zadaniu wrzącego roztworu alkoholowego zasady I stężonym kwasem solnym. Krystalizuje z alkoholu w postaci długich, jasno żółtych igieł o t. t. 282° z rozkł.

Analiza: 0,0266 g subst., 1,7 cm³ N (20°, 745 mm).

C₂₄H₂₂O₂N₂Cl. — Obl. N 6,89. — Znal. N 7,21.

P i k r y n i a n, C₂₄H₂₂O₂N₂. C₆H₂(NO₂)₃OH, tworzy się przez zadanie roztworu alkoholowego 0,3 g zasady I 0,18 g kwasu pikrynowego i ogrzanie do wrzenia. Krystalizuje z alkoholu w postaci żółtych słupków o t. t. 233° z rozkł.

Analiza 0,0228 g subst., 2,44 cm³ N (21°, 744 mm).

C₃₀H₂₅O₉N₅. — Obl. N 11,69. — Znal. N 12,01.

2-*p*-Tolilo-4,6-dwuoksychinolina (III).

4 g zasady I, 10 g ługu potasowego i 35 cm³ alkoholu ogrzewa się w autoklawie przez 3 godziny w temp. 200°. Mieszaninę reakcyjną zakwa-

sza się rozc. kwasem solnym, wydzielony chlorowoderek odsącza prze-
mywa wodą i ogrzewa z rozc. roztworem sody. Uzyskany w ten sposób
osad krystalizuje z rozc. alkoholu. Zielonkawo żółte igły o t. t. 303—305°.

Analizy: 0,0289 g subst., 0,0914 g CO₂, 0,0128 g H₂O.
0,0272 g subst., 1,44 cm³ N (24°, 741 mm).

C₁₆H₁₃O₂N. — Obl. C 76,46, H 5,22, N 5,58. Znal. C 76,82, H 4,96, N 5,85.

Kondensacja β-acetonaftalenu z dwu-*p*-anizylotio-
mocznikiem. 2-β-naftylo-4-*p*-anizydyno-6-metoksychi-
nolina (II):

20 g β-acetonaftalenu i 44 dwu-*p*-anizylotiomocznika ogrzewa się
w ciągu 3 godzin do temp. 180°, poczem przez 2 godziny w temp. 210°
i wreszcie przez 2 godziny podnosi się temp. z wolna do 260°. Masę stopu
rozciera się na zimno z benzenem, a otrzymany osad odsącza i krystalizuje
z benzenu. Bezbarwne igły o t. t. 191—192°, łatwo rozpuszczalne
w kwasie octowym.

Analizy: 0,0235 g subst., 0,0687 g CO₂, 0,0115 g H₂O.
0,0138 g subst., 0,85 cm³ N (20°, 746 mm).

C₂₇H₂₂O₇N₂. — C 79,80, H 5,42, N 6,89. — Znal. C 79,77, H 5,37, N 6,94.

Chlorowodorek, C₂₇H₂₂O₇N₂.HCl, tworzy się po zadaniu na
gorąco roztworu zasady II w toluenie kwasem solnym. Drobne, żółte
igły o t. t. 291—292°.

Analiza: 0,0265 g subst., 1,47 cm³ N (19°, 740 mm).

C₂₇H₂₃O₇N₂Cl. — Obl. N 6,33. — Znal. N 6,21.

Pikrynian, C₂₄H₂₂O₂N₂.C₆H₂(NO₂)₃OH, wydziela się po zmieszaniu
nasyconych na gorąco roztworów 0,2 g zasady II i 0, 15 g kwasu pikryno-
wego w toluenie, w postaci żółtych słupków o t. t. 241—242° z rozkł.

Analiza: 0,0154 g subst., 1,53 cm³ N (21,5°, 747 mm).

C₃₃H₂₅O₉N₅. — Obl. N 11,02. — Znal. N 11,16.

2-β-Naftylo-4,6-dwuoksychinolina (IV).

2 g zasady II, 10 g wodorotlenku potasu i 40 cm³ alkoholu ogrzewa
się w autoklawie przez 4 godziny w temp. 200°. Produkt reakcji zadaje
się wodą, przesącza i przesącz zakwasza kwasem solnym. Wydzielony
osad chlorowodoru odsącza się, poczem jego zawiesinę w wodzie alkali-
zuje się na gorąco roztworem sody. Otrzymany w ten sposób osad krysta-
lizuje z rozc. alkoholu. Żółte igły o t. t. 248—249° z rozkładem.

Analizy: 0,0247 g subst., 0,0719 g CO₂, 0,0098 g H₂O.
0,0284 g subst., 1,2 cm³ N (24°, 740 mm).

C₁₉H₁₃O₂N. — Obl. C 79,44, H 4,53, N 4,88. — Znal. C 79,38, H 4,39, N 4,71.

Kraków. II Zakład Chemiczny Uniw. Jagiell.

R é s u m é.

En continuant leurs travaux sur la synthèse des composés de la quinoléine les auteurs ont étudié:

1) la condensation de la *p*-méthylacétophénone avec la di-*p*-anisylthiourée, donnant comme produit: 2-*p*-méthylphényl-4-*p*-anisidino-6-méthoxyquinoléine (I, F. 174°).

2) condensation de β -acétonaphtalène avec la di-*p*-anisylthiourée, donnant comme produit: 2- β -naphtyl-4-*p*-anisidino-6-méthoxyquinoléine (II, F. 191—192°).

En soumettant les bases 5 et II à l'action de l'hydroxyde de potasse en solution alcoolique sous pression, les radicaux de l'anisidine en position-4 se détachent, en même temps que sont hydrolysés les groupes méthoxyliques en position-6. Il se forme de cette manière les dérivés dihydroxy correspondants: 2-*p*-méthylphényl-4, 6-dihydroxy-quinoléine (III, F. 303—305°) et 2- β -naphtyl-4, 6-dihydroxy-quinoléine (IV, F. 248—249°).

Les bases obtenues ont été identifiées sous forme des sels.

Laboratoire de Chimie Organique
de l'Université de Cracovie

PRZYPISY

- 1) K. Dziewoński i J. Moszew, Roczniki Chem. 12, 482 (1932).
-

O DZIAŁANIU TIOKARBANILIDU NA ALDEHYD FENYLOOCTOWY.

Sur l'action de thiocarbanilide sur l'aldehyde phenyl-acétique.

(Otrzymano dn. 27. XII. 1946).

Kondensując dwuarylowe pochodne tiomocznika z alkilo-aryloketonami, otrzymuje się, jak to stwierdzili K. Dziewoński i J. Moszew¹⁾ połączenia typu 2-arylo-4-aryloamino-chinolin. Metodę tę da się stosować ogólnie do syntez analogicznych, wprowadzając w reakcję z jednej strony różne pochodne dwuarylowe tiomocznika, z drugiej zaś różne ketony alifatyczno-aromatyczne, spełniające jeden zasadniczy warunek, mianowicie zawierające ugrupowanie keto-metylenowe — CO—CH₂ — np. acetofenon¹⁾, desoksybenzoinę³⁾ itp. Takie ugrupowanie keto-metylenowe występuje również u połączeń o charakterze aldehydów aromatyczno-alifatycznych, zawierających rodnik arylowy w położeniu β lub jeszcze odleglejszym w stosunku do grupy karbonylowej. Można więc było przewidywać, że aldehydy wspomnianego typu winny także wchodzić w reakcję z dwuarylowymi pochodnymi tiomocznika, tworząc pochodne chinoliny, zawierające podstawnik arylowy w położeniu 3 rdzenia pirydynowego.

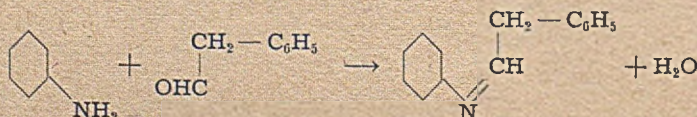
Opisane poniżej doświadczenia nad kondensacją najprostszego z takich aldehydów tj. fenylooctowego z tiokarbanilidem potwierdziły słuszność tego przypuszczenia. Produktem kondensacji (w temp. 180—270°) okazała się 3-fenylo-4-anilino-chinolina (słupki rombowe o t. t. 181°). Budowę tego związku udało się wyświetlić poddając go ogrzewaniu z alkoh. roztworem ługu potasowego pod ciśn. W tych warunkach ulega on hydroлизie, przyczem odszczepiając anilinę przekształca się w 3-fenylo-4-oksychinolinę (igły o t. t. 256°), połączenie poznane już dawniej i opisane w literaturze naukowej²⁾.

Przebieg syntezy 3-fenylo-4-anilino-chinoliny można zatem wytłumaczyć, przyjmując 3 stadia reakcji:

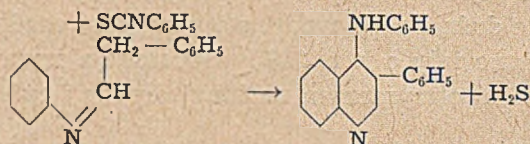
- 1) rozkład tiokarbanilidu na anilinę i fenyloizotiocyanian:



- 2) kondensację aldehydu fenylooctowego z wytworzoną aniliną:



3) kondensację wytworzonego w stadium 2) anilu z fenyloizotiocyanianem:



3-Fenylo-4-anilino-chinolina wykazuje własności zasadowe, tworzy bowiem dobrze krystalizujące i trwałe sole np. chlorowoderek (żółte blaszki o t. t. 320°), pikrynian (żółte igły, t. t. 248° z rozkł.).

OPIS DOŚWIADCZEŃ

Kondensacja tiokarbanilidu z aldehydem fenylooctowym. 3-Fenylo-4-anilinochinolina.

20 g aldehydu fenylooctowego i 38 g tiokarbanilidu ogrzewa się przez 3 godziny w temp. 180°, 2 godziny w 210°, następnie 1 godzinę w 240°, wreszcie podnosi się zwolna temp. do 270°. Po oziębieniu zadaje się stop małą ilością benzenu, a wydzielony osad odsącza się i krystalizuje kilkakrotnie z tego samego rozczynnika. Bezbarwne słupki rombowe o t. t. 181°

Analizy: 0,0223 g subst., 0,0695 g CO₂, 0,0110 g H₂O.

0,0173 g subst., 1,48 cm³ N (20°, 752 mm).

C₂₁H₁₆N₂. — Obl. C 85,15, H 5,39, N 9,46. — Znal. C 85,00, H 5,52, N 9,86.

C h l o r o w o d o r e k, C₂₁H₁₆N₂.HCl, otrzymuje się przez ogrzewanie 3-fenylo-4-anilinochinoliny z rozc. kwasem solnym. Krystalizuje z alkoholu w postaci żółtych blaszek o t. t. 320°.

Analiza: 0,0219 g subst., 1,73 cm³ N (21°, 750 mm).

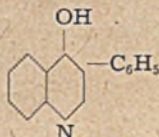
C₂₁H₁₇N₂.Cl. — Obl. N 8,42. — Znal. N 8,84.

P i k r y n i a n, C₂₁H₁₆N₂.C₆H₂(NO₂)₃OH, otrzymuje się przez zmieszanie równodrobinowych, gorących roztworów zasady i kwasu pikrynowego w benzenie. Uzyskany osad krystalizuje z alkoholu w postaci żółtych igieł o t. t. 248° z rozkł.

Analiza: 0,0162 g subst., 1,93 cm³ N (21°, 750 mm).

C₂₇H₁₉O₇N₅. — Obl. N 13,33. — Znal. N 13,50.

3-Fenylo-4-oksy-chinolina.



3 g 3-fenyl-4-anilinochinoliny, 5 g wodorotlenku potasu i 20 cm³ alkoholu ogrzewa się w autoklawie przez 4 godziny w temp. 200°. Produkt reakcji zadaje się dużą ilością wody, a wydzielony osad krystalizuje z alkoholu. Bezbarwne igły o t. t. 256°. Substancja wykazuje cechy identyczne ze związkami otrzymanym na innej drodze i opisanym w literaturze²⁾.

Analiza: 0,0136 g subst., 0,81 cm³ N (20°, 728 mm).

C₁₅H₁₁ON. — Obl. N 6,33. — Znal. N 6,56.

Kraków. II Zakład Chemiczny U. J.

R é s u m é.

Les cétones grasse-aromatiques réagissent à haute temp. avec les composés du type de thiocarbanilide donnant des produits du type de 2-aryl-4-arylaminoquinoléine¹⁾. La réaction est conditionnée par la présence du groupe céto-méthylénique COCH₂ dans la molécule de la cétone. Le même groupe est présent dans certains aldehydes grasse-aromatiques p. ex. l'aldehyde phénylo-acétique. Les auteurs ont constaté que ce composé subit aussi la condensation avec thiocarbanilide donnant pour produit 3-phényl-4-anilino-quinoléine (F. 181°). La constitution de cette base a été confirmée en identifiant le produit de son hydrolyse avec 3-phényl-4-oxy-quinoléine (F. 256°). Le travail décrit certains dérivés de cette base.

PRZYPISY

- 1) K. D z i e w o ń s k i i J. M o s z e w, Roczniki Chemii, 12, 482, (1932); 2) B o e r n e r, Inaug. Dissert. Wurzburg 1899, 1—76. — C. 1900. I. 122; 3) K. D z i e w o ń s k i i J. M o s z e w, Roczniki Chemii, 14, 1123, (1934).
-

LUCJAN CZERSKI

Z BADAŃ NAD UTLENIENIEM MIEDZI W WYSOKIEJ TEMPERATURZE POD NISKIM CIŚNIENIEM TLENU

Sur l'oxydation du cuivre à la temperature élevée et sous les basses pressions.

(Otrzymano dn. 10. VII. 1947).

Teoria dyfuzji w ciałach stałych opracowana głównie przez C. Wagnera, W. Schottky'ego, W. Josta¹⁾, znalazła liczne potwierdzenia doświadczalne. Wśród nich prace C. Wagnera nad tlenkiem miedziawym²⁾, skłaniają tego wybitnego uczonego do zaliczenia Cu_2O do tlenków zawierających nadmiar tlenu ponad stosunek stechiometryczny. Co prawda, nadwyżka przewidywana jest bardzo nikła, bo oblicza ją Wagner na 0,0034% dla ciśnienia tlenu 30 torrów i 1000° C, tym niemniej badania analityczne Cu_2O dają wyniki sprzeczne³⁾. Poza tym nie stwierdzono jeszcze doświadczalnie w Cu_2O gradientu stężeń dyfuzji, przewidywanego dla tego rodzaju procesu dyfuzji, jaki ma miejsce w tym tlenku przy jego powstawaniu.

W celu zbadania zgodności poglądów teoretyków w tej dziedzinie z doświadczeniem, podjąłem szereg doświadczeń nad utlenieniem miedzi w wysokiej temperaturze. Jak wiadomo, otrzymuje się wtedy zwartą warstwę tlenku miedziawego przylegającą szczelnie do rdzenia metalicznego i pokrytą cienką warstwą tlenku miedziowego, o ile ciśnienie tlenu jest wystarczające do jej wytworzenia się, jak to ma miejsce np. w powietrzu.

Opracowaną przeze mnie metodą⁴⁾ dało się stwierdzić, że przeszło 80% miedzi ulega utlenieniu na powierzchni tlenku, dyfundując tam poprzez warstwę tlenku w postaci atomów czy też, jak przypuszcza Wagner, jako jony i elektrony, w równoważnej ilości. Reszta miedzi ulega utlenieniu przy rdzeniu tlenem dyfundującym tam od powierzchni tlenku, na co znalazłem w toku niniejszej pracy nowe dowody.

Ze względu na mniej zawile procesy przy utlenianiu tlenem pod małym ciśnieniem, gdy na Cu_2O już się CuO nie tworzy, obrałem za podstawę badań utlenienie w 950° C pod ciśnieniem 20 torrów tlenu w osuszonej mieszance azotu i powietrza.

Z oznaczeń rentgenograficznych⁵⁾ można było przypuszczać, że miedź walcowana, którą utleniałem, zostaje pokryta na samym początku

procesu kryształkami Cu_2O zorientowanymi płaszczyzną (111) lub (110) równoległe do powierzchni płytki utlenianej. Stosując znikome ciśnienia tlenu prześledziłem narastanie Cu_2O od początku pojawienia się mikrokrystalitów, aż do utworzenia się zwartej warstwy tlenku. Powierzchnia miedzi już w temperaturze pokojowej pokrywa się cienką niewidoczną warstewką Cu_2O , posiada ona jednak uprzywilejowane punkty, które w temperaturze moich doświadczeń, zapoczątkowują narastanie małych niekształtnych kryształków wzniesionych nad powierzchnię miedzi. Punkty te są dość równomiernie rozsiane na całej powierzchni metalu i ilość ich wzrasta w miarę postępującego utlenienia, co razem z powiększaniem się rozmiarów kryształów prowadzi do pokrycia całej powierzchni metalu zwartą, ciemno-czerwoną o połysku szklistym warstwą tlenku, na której zarysowuje się wyraźnie konfiguracja macierzystych kryształów miedzi w postaci lekko wypukłych bruzd nad krawędziami granicznymi kryształów metalu, tworzącymi płytkę utlenianą. Bruzdy te odgraniczają ostro poszczególne kryształy, choć mają szerokość zaledwie kilku tysięcznych milimetra. Zanikają jednak one po podniesieniu temperatury utleniania w pobliżu 1000° ; w niższych też stopniowo się zacieśniają w miarę grubienia tlenku, lecz wyraźnie to się zaznacza począwszy od 1—1,5 mm miąższości tlenku. Są one wyrazem niejednakowej orientacji kryształów tlenku względem siebie, choćby jednak zorientowanych względem powierzchni płytki.

Zastanawiające jest jednak tak długie utrzymywanie się tych bruzd. Gdyby proces dyfuzji odbywał się, jak to przypuszczają teoretycy, w zbliżony sposób jak w układach ciekłych czy gazowych — to znaczy ruchami bezładnymi kierunkowo, jedynie tylko statystycznie uprzywilejowanymi w kierunku malejącego gradientu stężeń — trudno przypuścić, by te bruzdy — możliwe na bardzo cienkich warstwach tlenku — mogły zachować swój bardzo ostry zarys przy znacznym grubieniu tlenku. Nasuwa to przypuszczenie istnienia mechanizmu sieciowego nadającego jonom Cu^1 posuw uporządkowany w kierunku prostopadłym do powierzchni tlenku. Jedyna próba, którą zdążyłem wykonać latem 1939 r., w poszukiwaniu takiej nowej anizotropii kryształów, polegała na porównaniu szybkości dyfuzji jonów Cu^1 w tlenku w czasie utleniania rdzenia, z szybkością analogiczną, lecz w kierunku odwrotnym t. j. od powierzchni ku rdzeniom. W tym celu płytkę tlenku poddałem łagodnej redukcji parą etanolu i na tej stronie, która była przy narastaniu tlenku stroną zewnętrzną — stykającą się z gazem, nawarstwiłem elektrolitycznie miedź. Przez odpowiednie zeszlifowanie preparatu uzyskałem klinowatą warstwę tlenku „odwróconego“ względem nowego elektrolitycznie osadzonego rdzenia. Preparat ten poddałem utlenieniu w powietrzu, a przez porównanie mog-

lem ocenić miąższość warstwy nowego tlenku utworzonego na starym przez utlenienie miedzi, która przedyfundowała od nowego rdzenia, posuwając się w kierunku odwrotnym, jak ta miedź, która utworzyła pierwotną płytkę tlenku. Niestety pomiar ten uskuteczniany już po wybuchu wojny, w warunkach niekorzystnych, dał tylko orientacyjne dane, świadczące w każdym razie, że wyraźnej anizotropii dla tych dwu przeciwstawnych sobie kierunków dyfuzji w wypadku Cu_2O nie ma. Najbardziej interesujący byłby natomiast kierunek równoległy do powierzchni tlenku, w którym jony Cu^{+} są najgęściej rozmieszczone.

W końcowych fazach utlenienia, gdy rdzeń jest już dostatecznie cienki, można go wyprzebarwić z płytki tlenku. Wykazuje on liczne płytkie wytrawienia na powierzchni kryształów miedzi; natomiast, szczególnie na brzegach rdzenia, bardzo stosunkowo głębokie wytrawienia szwów między kryształami, wypełnione zwartym tlenkiem tworzącym całość z jednolitą płytką tlenku powstałego z płytki miedzi. Jest to dowodem, że miedź ulega utlenieniu nie tylko na powierzchni tlenku, lecz i przy rdzeniu tlenem dyfundującym od powierzchni tlenku, gdyż jedynie tlenek powstający przy rdzeniu może zmieniać pierwotnie płaską powierzchnię dordzeniową tlenku na silnie profilowaną na szwach powierzchni końcową.

Pomiar wykonany metodą inkrustacji ¹⁾ dał dla cytowanych warunków utlenienia (bez pokrywy CuO) 13% utlenienia przyrdzeniowego i 87% na powierzchni tlenku.

Następnym zagadnieniem, które zamierzałem wyjaśnić, był skład chemiczny tlenku miedziawego.

Miedź elektrolityczna stosowana w doświadczeniach była wysokiej czystości, co pozwoliło mi wprowadzić niewielkie zmiany do znanych metod elektroanalizy, zastrzegając jednak dokładność oznaczenia miedzi na siatkowych elektrodach Fischera z mieszałem. Próbki zawierające około 0,4 g. Cu rozpuszczałem w 1 n. HNO_3 , po zobojętnieniu 1 n. KOH , zakwaszałem 10 cm^3 nH_2SO_4 i doprowadzałem do objętości 110 cm^3 , elektrolizując następnie w $80\text{--}90^\circ$ przez 20 minut pod napięciem $2\text{--}2,2 \text{ V}$ i zabezpieczając starannie przed rozpyleniem. Po tym następowało szybkie ochłodzenie, dodanie 10 cm^3 nKOH przy 600 obrotach mieszała na minutę i dalsza elektroliza przez 30 min.

W celu oceny strat technicznych, powodowanych głównie rozpyleniem podczas rozpuszczania próbek i elektrolizy, wykonałem 19 oznaczeń kolejnych tej samej wagi 0,4 g. miedzi elektrolitycznej, rozpuszczając wydzieloną miedź i osadzając ją z powrotem. Średnia strata wyniosła 0,09 mg. Siedem próbek miedzi badanej, analizowanych powyższą metodą, wykazały zawartość miedzi $99,994 \pm 0,005\%$.

Czternaście analiz tlenku miedziawego otrzymanego przez utlenienie pięciu płytek miedzi w opisanych warunkach dały od 88,83 do $88,88 \pm 0,02\%$ zawartości miedzi; średnio $88,857\%$, gdy stechiometryczna zawartość powinna wynosić $88,822\%$. Nie zauważyłem różnic w tlenkach pochodzących z zupełnego i niezupełnego utlenienia rdzenia. Ponieważ tlenek otrzymany przez utlenienie w powietrzu wykazał znacznie większe nadwyżki dochodzące do $0,32\%$, (średnio wynoszące około $0,14\%$) i nierównomiernie w warstwie tlenku rozmieszczone, prawdopodobnie i nadwyżki w tlenku utworzonym pod niskim ciśnieniem tlenu nie mają stałej wielkości, choć można je uznać za niewątpliwe.

Analizy były połączone z badaniami gęstości tlenku w poszczególnych warstwach równoległych do zewnętrznej powierzchni tlenku, przeprowadzonych w celu stwierdzenia istnienia gradientu stężeń elementów dyfuzji w tlenku posiadającym jeszcze swój rdzeń metaliczny.

Szlifowanie płytek tlenku, w celu zdejmowania kolejnych warstw i poddawania pozostałej płytki pomiarom gęstości i analizie chemicznej, było dokonywane ręcznie bez użycia klejów szlifierskich i z zabezpieczeniem tlenku przed jego reagowaniem z substancjami organicznymi pochodzącymi z ręki.

Pomiarów gęstości dokonałem na dobrej wadze analitycznej przerebionej na hydrostatyczną. Dla kontroli histerezy zwilżalności drucika platynowego $0,05$ mm średnicy, na którym w odpowiednim strzemienu zawieszałem płytkę tlenku, robiłem serię odczytów wagowych na różnych głębokościach zanurzenia, tak przy zanurzaniu jak i przy wynurzaniu. Porównyując ze sobą serię ze strzemienu pustego i z obciążonego można było obrać głębokość zanurzenia wolną od błędu histerezy. W ten sposób dało się wykonać pomiar wagowy w wodzie z odchyleniami nie przekraczającymi $\pm 0,1$ mg i osiągnąć stosunkowo wysoką dokładność pomiaru, chociaż wymiary płytek ze względów technicznych szlifowania nie mogły być znaczne. Objętość ich mieściła się w granicach od $0,15$ do $1,0$ cm³.

Oznaczenia gęstości wykonałem na dwu rodzajach preparatów. Jeden zmierzał do ustalenia rozmieszczenia gęstości w temperaturze jak najbliższej temperatury utlenień. W tym celu płytka utleniana, po narośnięciu na niej dostatecznej warstwy tlenku, była stosunkowo szybko chłodzona w azocie, tak jednak, aby napięcia w warstwie tlenku nie stanowiły przeszkody w jej późniejszym szlifowaniu. Inne preparaty były chłodzone powoli (do 10 godzin). W tych ostatnich okazało się, że wyrównanie gęstości było daleko posunięte, jak np. w preparacie 52, którego charakterystykę liczbową podaje tablica.

P r e p a r a t 52.

Grubość warstwy tlenku po odłączeniu od rdzenia 0,9 mm.

Gęstość średnia w całej miąższości $d = 6.111 \pm 0,001 \text{ g/cm}^3$

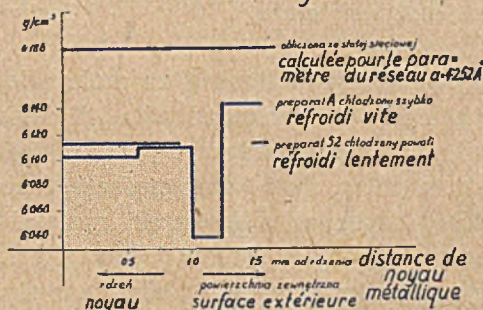
Po odszlifowaniu warstwy dordzeniowej:

Warstwa zewnętrzna grubości 0,45 mm $d = 6.111 \pm 0,002 \text{ g/cm}^3$

Takaż grubości 0,24 mm $d = 6.110 \pm 0,004 \text{ g/cm}^3$

Inaczej się przedstawiały gęstości w tlenku szybko chłodzonym, jak tu uwidacznia rys. 1 dla preparatu „A”. Największą gęstość miały warstwy zewnętrzne. Niedaleko powierzchni zewnętrznej tlenku, na preparacie „A” silnie, w innych natomiast słabiej zaznaczone, występuje mini-

Gęstości Cu_2O w płytkach tlenku
 Densité des couches de Cu_2O
 dans les plaques de
 cet oxyde



um gęstości, które może być spowodowane spękaniem niedostrzeżonym przy szlifowaniu. Przepuszczalna szerokość spękań w preparacie „A” wynosiłaby 0,003 mm.

Gęstość obliczona ze stałej sieciowej^{o)} jest przeszło 1% wyższa od zmierzonych i dla

$$a = 4,252 \text{ \AA} \text{ wynosi } d = 6,186 \text{ g/cm}^3$$

Gęstości kolejnych warstw obliczone z pomiaru gęstości poszczególnych szlifów wyniosły dla

P r e p a r a t u „A”

Gęstość średnia całej warstwy tlenku grubości 1,55 mm $d = 6.101 \pm 0,006 \text{ g/cm}^3$

Warstwy zewnętrznej 0,30 mm grubej: $d = 6.144 \pm 0,009 \text{ g/cm}^3$

Bezpośrednio głębszej 0,25 mm grubej $d = 6.039 \pm 0,007 \text{ g/cm}^3$

Bezpośrednio głębszej 0,40 mm grubej $d = 6.110 \pm 0,006 \text{ g/cm}^3$

Przyrdzeniowej 0,60 mm $d = 6.102 \pm 0,006 \text{ g/cm}^3$

Podobny rozkład gęstości wykazały również szybko chłodzone:

Preparat 50.

Gęstość średnia całej warstwy tlenku grubości 1,52 mm	$d = 6.103 \pm 0,001 \text{ g/cm}^3$
Warstwy zewnętrznej 0,35 mm grubej	$d = 6.125 \pm 0,005 \text{ g/cm}^3$
Bezpośrednio głębszej 0,07 mm grubej	$d = 6.083 \pm 0,002 \text{ g/cm}^3$
Bezpośrednio głębszej 0,30 mm grubej	$d = 6.050 \pm 0,001 \text{ g/cm}^3$
Warstwy przyrdzeniowej 0,80 mm grubości	$d = 6.115 \pm 0,001 \text{ g/cm}^3$
oraz	

Preparat 51.

W nim gęstość średnia całej warstwy tlenku grubości 1,10 mm z rysą pęknięcia mechanicznego powstałego przy preparowaniu wyniosła:

	$d = 6.1045 \pm 0,0008 \text{ g/cm}^3$
Po przełamaniu na dwa kawałki:	$d = 6.1054 \pm 0,0008 \text{ g/cm}^3$
Pomiar powtórzony po dwu miesiącach	$d = 6.1053 \pm 0,0009 \text{ g/cm}^3$
Warstwy zewnętrznej 0,50 mm grubej	$d = 6.114 \pm 0,001 \text{ g/cm}^3$
Warstwy przyrdzeniowej 0,60 mm grubej	$d = 6.098 \pm 0,001 \text{ g/cm}^3$

Różnica między gęstością obliczoną ze stałej sieciowej a zmierzonymi, wskazuje na istnienie w tlenku pokaźnej ilości nieciągłości sieciowych. Teoria dyfuzji przewiduje w tym wypadku dwojakie nieciągłości: 1) luki w obsadzeniu węzłów sieci przez poszczególne jony lub atomy, albo 2) usterki budowy tworzące w kryształach mniej lub więcej rozległe kawerny — przy czym obie nieciągłości, tj. luki i kawerny mogą znajdować się jednocześnie w kryształach. Lukom przypisuje teoria dyfuzji zasadniczy udział w posuwie materialnych elementów dyfuzji i gradient zagęszczenia luk nadaje kierunek temu posuwowi.

Szybkie ochłodzenie utrwala w mniej lub większym stopniu, stan właściwy dla temperatury wyższej, a zatem gęstość w warstwie zewnętrznej jako najszybciej chłodzonej mogłaby być raczej niższą, niż w warstwach głębszych nieco wolniej chłodzonych. Ponieważ okazało się z pomiaru, że jest w rzeczywistości odwrotnie, zdaje się to wskazywać na rzeczywisty wzrost gęstości tlenku przy warstwie zewnętrznej wtedy, gdy przez niego płynie intensywny strumień jonów miedziowych. Musiałoby to odpowiadać zapełnianiu w niej luk kationowych i anionowych wędrujących jonami. Może to mieć jednak i inną przyczynę, nie braną jak się zdaje pod uwagę.

Mam tu na myśli stwierdzony, jednoczesny proces utlenienia przyrdzeniowego. Jony tlenu docierają aż do rdzenia metalicznego i to prawdopodobnie za pośrednictwem luk tlenkowych, wykonujących równoważny jonowemu posuw dyfuzyjny poprzez sieć, lecz w kierunku przeciwnym.

O ile dla przejścia jonu z jednego węzła na drugi za pośrednictwem luki, potrzeba tylko pokonania pewnego progu potencjału bez zmiany po-

ziomu energetycznego kryształu jako całości, o tyle spotkanie się luki anionowej z kationową obniża poziom energetyczny i „rozłączenie“ tych luk wymagałoby pracy. Spotkanie takie byłoby zaczątkiem kawerny, która z kolei mogłaby „wyłapywać“ luki. Wtedy warstwy tlenu starsze, bliższe rdzenia, byłyby bogatsze w kawerny, a młodsze, bliższe powierzchni zasobniejsze w luki.

Jeśli przypuszczenia C. Wagnera są słuszne i miedź wędruje poprzez tlenek w postaci jonu i elektronu, to mechanizm powstawania luk na powierzchni tlenu możnaby sobie wyobrazić jako adsorbcję tlenu, przechodzącą po przyjęciu elektronów przez atomy tlenu w nadbudowę sieci krystalicznej złożoną z elementów anionowych, między którymi brak jeszcze kationów. Warstwa taka miałaby maksymalne „stężenie“ luk kationowych i mogłaby przyjmować kationy dyfundujące ze rdzenia, a luki z tej niezupełnej warstwy powierzchniowej — kosztem energii jonizacji tlenu znalazłyby się pod powierzchnią zewnętrzną tlenu.

Obraz ten jest zgodny z obserwacjami Dunn'a ⁷⁾, który stwierdził, że szybkość utlenienia miedzi maleje dopiero przy bardzo małych ciśnieniach tlenu. Szybkość ta jest zatem niemal wyłącznie zależna od „podaży“ miedzi na powierzchnię tlenu pozostającej niemal w równowadze nasycenia tlenem gazowym.

O ile przypuszczenia powyższe co do rozmieszczenia luk i kawern są słuszne, to warstwy przyrdzeniowe miałyby gęstość mniejszą od powierzchniowych tak, jak to wykazały pomiary w tlenkach szybko chłodzonych. Jedyne preparat tlenu wolno chłodzonego (Nr 52), który zdążyłem w 1939 r. opracować, wykazał daleko posunięte wyrównanie się gęstości w całej warstwie tlenku. Czy jest to kompensacja dwu przeciwnych sobie czynników, czy tylko anomalia jednego okazu, która nie znajdzie podobieństw w innych — okaże przyszłość.

Skład chemiczny wraz z pomiarem gęstości pozwala zaliczyć formalnie sieć Cu_2O do sieci dyfuzyjnej Schottky'ego o pustych węzłach kationowych i anionowych, występujących w ilościach niemal równoważnych. Bardzo nikła lecz wyraźna nadwyżka miedzi ponad stosunek dla Cu_2O ściśle stechiometryczny, odpowiada zawartości tlenu o 0,035% mniejszej od teoretycznej. Stanowi to w 11,178% zawartości tlenu około 0,3%. Takież sam odsetek jonów miedzi nie posiada swych odpowiedników tlenkowych, co z kolei wymaga obsadzenia równoważnej ilości luk tlenkowych elektrodami wolnymi, (jeśli nadwyżka miedzi znajduje się w postaci jonowej). Pozostaje to w sprzeczności z poglądami tak autorytatywnego badacza jak C. Wagner, który na podstawie swoich obszernych badań zalicza Cu_2O do tlenków z nadwyżką składowej anionowej, a więc i luk kationo-

wych zarazem. Równoważna nadwyżce anionowej ilość kationów posiada „defekty” $\text{Cu}^{1+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}$ biorące udział w przewodnictwie elektronowym tlenku.

Być może, że sprzeczność ta okaże się tylko pozorna, albowiem moje badania Cu_2O otrzymanego pod pokrywą CuO podczas utlenienia w powietrzu rzuciły nieco światła na to zagadnienie i pozwalają widzieć w tej nadwyżce element składowy kryształu wyłączony z posuwu dyfuzyjnego, stanowiący zatem jakby składnik obcy w sieci Cu_2O .

Badania moje zostały przerwane wybuchem wojny w 1939 r., a jedynie mi dostępne obecnie literatura rosyjska i niemiecka (do 1944 włącznie) nie daje pełnego obrazu prac w tym kierunku dokonanych na Zachodzie w ostatnich kilku latach. Artykuł mój ma przeto charakter przyczynku badawczego.

S t r e s z c z e n i e.

Utlenio w 950°C pod ciśnieniem 20 torrów tlenku płytki miedzi 99,99 procentowej.

1. Znaleziono nowy dowód przebiegu dyfuzji tlenu poprzez tlenek miedziawy do rdzenia metalicznego.
2. Stwierdzono, że 87% miedzi ulega utlenieniu na powierzchni tlenku, reszta 13% przy rdzeniu. Świadczy to, że pokrywa CuO nie ma wpływu na stosunek miedzi utlenionej przy rdzeniu do utlenionej na powierzchni.
3. Otrzymany tlenek miedziawy zawiera średnio 88,857% miedzi, tj. około 0,035% więcej jak ścisły stosunek dla Cu_2O .
4. Zmierzone gęstości poszczególnych warstw Cu_2O między rdzeniem i powierzchnią.
5. Cu_2O można zaliczyć do kryształów posiadających w sieci niemal równoważną ilość luk kationowych i anionowych z wątpliwą przewagą luk anionowych wynoszącą około 0,3% ilości węzłów anionowych. Jak się zdaje jednak, nadwyżka miedzi nie jest rozmieszczona w węzłach sieci, albowiem jest ona wyłączona z posuwu dyfuzyjnego miedzi poprzez sieć. Spostrzeżenie to daje możliwość uzgodnienia sprzecznych z poglądami C. W a g n e r a wyników niniejszej pracy.
6. Zarys kryształów Cu_2O nasuwa przypuszczenie istnienia mechanizmu sieciowego nadającego jonom Cu^{1+} posuw uporządkowany w kierunku prostopadłym do powierzchni tlenku.

P. Prof. Dr W. S t a r o n c e składam serdeczne podziękowanie za nigdy niezawodzącą przyjazną życzliwość, której zawdzięczam liczne ułatwienia w pracy. Równie serdecznie dziękuję P. Prof. Dr T. M i ł o b ę d z k i e m u za zainteresowanie się moją pracą i bardzo ciekawe dyskusje na tematy w niej poruszone.

Zakład Chemii Ogólnej
Akademii Górniczej
w Krakowie.

R é s u m é.

On a oxydé une plaque de cuivre pur (99,99%) avec de l'oxygène sous pression de 20 mm de mercure à 950° C. Ces recherches avaient en vue un contrôle expérimental des théories de diffusion en milieu cristalin.

Au cours de ces recherches on a pu donner une nouvelle preuve d'une diffusion de l'oxygène à travers la couche de l'oxyde vers le noyau métallique. On a en outre constaté que 87% du cuivre s'oxyde à la surface de la couche d'oxyde, le reste (13%) s'oxydant à la surface du noyau métallique.

L'oxyde cuivreux qu'on obtient dans ces conditions contient 88,857% du cuivre, soit environ 0,035% en plus par rapport au contenu théorique du cuivre dans le Cu_2O .

On a mesuré la densité du Cu_2O à plusieurs niveaux entre le noyau métallique et la surface de l'oxyde.

L'oxyde cuivreux qu'on obtient dans ces conditions contient 88,857% réseau des lacunes d'anions et de cations en quantité sensiblement équivalente, celle des anions étant toutefois supérieure de 0,3%. Le surplus du cuivre semble cependant ne pas être distribué dans les noeuds du réseau car il est exclu du courant de diffusion à travers le réseau. Cette observation permettrait peut être de concilier les résultats de ce travail avec le point de vue opposé de C. W a g n e r.

Le fait, que les cristaux du cuivre se dessinent avec une remarquable pureté sur la surface de l'oxyde implique l'existence d'un mécanisme imprimant aux ions Cu^{1+} un courant de diffusion de direction normale à la surface de l'oxyde.

Laboratoire de Chimie Générale
de l'Académie des Mines
de Cracovie.

PRZYPISY

- 1) C. Wagner u. W. Schottky, Z. phys. chem. B. 11, 139; B. 11, 163 (1930) W. Jost, Diffusion und chemische Reaktion in festen Stoffen. 1937. 2) H. Dünwald u. C. Wagner, Z. phys. Chem. B 17, 467 (1932). C. Wagner, Z. phys. Chem. B 22, 181, B 22, 212 (1933). Phys. Z. B 32, 641, (1932). 3) J. A. A. Leroux u. K. W. Frölich. Z. Metallkunde-B. 23, 250 (1931); K. W. Frölich, Z. Metallkunde B 28, 368 (1936); R. Juze u. Kurtschakow, Physik. Z. Sowiet Union B 2, 453 (1932). 4) L. Czernski. Roczniki Chem. 17, 436 (1937). 5) M. Cook, T. Ll. Richards, J. Inst. Metals, 67, 203 (1941); J. H. Usmani, Phil. Mag. J. Sci 32 89, (1941); P. A. Thiesen u. H. Schütza, Z. anorg. allg. Chem. 233, 35 (1937); G. D. Preston, L. L. Birkumshaw, Phil. Mag. (7) 20, 706 (1935). 6) Bragg. Strukturberichte 1928 — 32, 279; Shizuko Miyake. Sci. Pap. Inst. physik. chem. Res. 29, 167, (1936). 7) J. S. Dunn. Proc. Roy Soc. A. 111, 203, (1926).
-

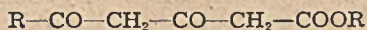
REAKCJA MAGNEZU Z BROMOOCTANEM ETYLOWYM

La réaction entre le magnésium et le bromoacétate d'éthyle.

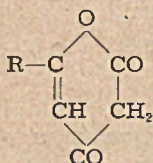
(Otrzymano dn. 27. VI. 1947)

Niniejsza praca była wykonana przed wojną i jako nieukończona, nie była publikowana. Do zreferowania jej teraz skłoniło mnie ukazanie się w Bulletin de la Société Chimique de France (styczeń — luty 1945) pracy M. M o n t a g n e „Condensations des éthers α bromés avec le magnésium“.

W Zakładzie Chemii Organicznej U. W. od dawna były prowadzone prace, mające na celu zsyntetyzowanie γ -acylowych pochodnych estru acetylo-octowego.

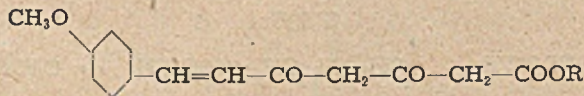


Związki tego typu łatwo ulegają cyklizacji, tworząc pochodne pyrononu.



Wzór I.

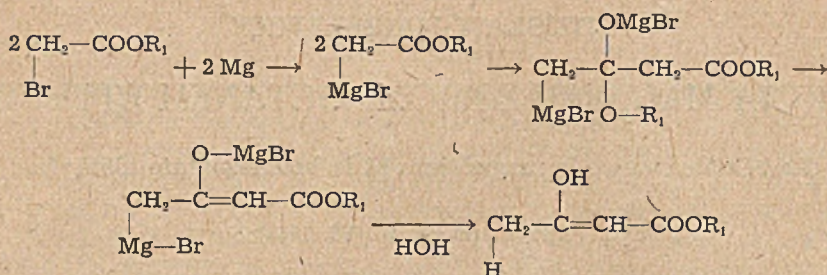
Pochodną styrylową pyrononu jest lakton jangonowy (wzór I, $R=H_3CO-C_6H_4-C=C-$, który powstaje podczas cyklizacji estru jangonowego:



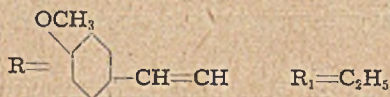
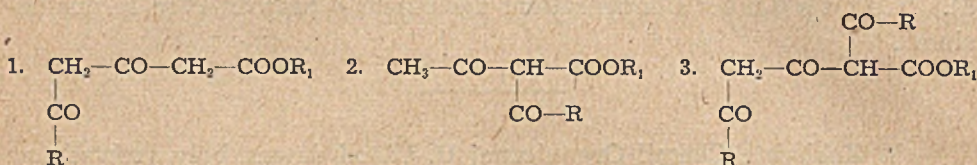
Na propozycję prof. W. L a m p e g o zająłem się zbadaniem zaprojektowanej przez niego syntezy tego połączenia.

Z prac Z e l t n e r a¹⁾ wiadomo było, że bromooctan etylu ulega reakcji z magnezem, dając po hydrolizie ester acetylooctowy.

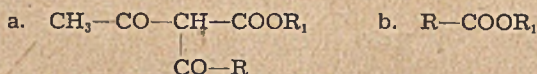
¹⁾ Praca referowana na posiedzeniu naukowym P. T. Ch. w Warszawie dn. 6. IV. 47 r.



Gdyby więc na produkt przed jego hydrolizą podziałać chlorkiem kwasu p-metoksycynamonowego, to należałoby oczekiwać powstania trzech produktów:

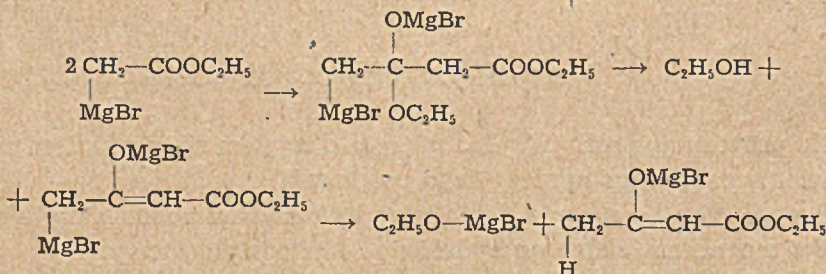


W przeprowadzonej przeze mnie kondensacji połączenia magnezooorganicznego z chlorkiem kwasu p-metoksycynamonowego, wyodrębniłem następujące związki:



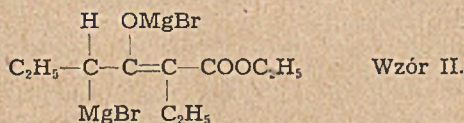
oraz substancję żółto zabarwioną, topiącą się w temperaturze 176—70° C; budowy jej nie udało mi się ustalić. W każdym razie dane analityczne nie odpowiadały, ani substancji 1, ani substancji 3.

Na podstawie poznanej budowy otrzymanych przeze mnie produktów kondensacji a i b, można sądzić, że mechanizm reakcji bromooctanu z magnezem przedstawia się w sposób następujący:

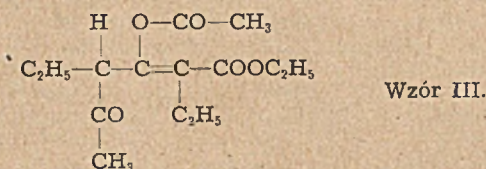


Schemat ten tłumaczy dobrze niemożność otrzymania tą drogą γ -acylo-pochodnych estru acetylooctowego.

W r. 1946 M. M o n t a g n e²⁾, zajmując się syntezą alkilowanych pochodnych estru acetylooctowego, na drodze reakcji magnezu z α -chlorowco-pochodnymi alkilooctanów, stwierdza w mieszaninie reakcyjnej obecność związku o budowie:



Reakcja tego połączenia z chlorkiem acetylu prowadzi do otrzymania związku o wzorze III.



Niestety, w pracy M. M o n t a g n e nie ma danych analitycznych, ani żadnych dowodów popierających zaproponowaną przez autora budowę tego połączenia.

Przerwane przez wojnę badania i w dużej części zaginione dane eksperymentalne mojej pracy, są obecnie odtwarzane. Być może pozwolą one na poznanie dokładniejszej reakcji bromooctanu z magnezem i wyjaśnią budowę związku o temp. topn. 176—7°.

Warszawa

Zakład Chemii Organicznej U. W.

R é s u m é

L'auteur a examiné la réaction entre le magnésium et le bromoacétate d'éthyle. Les produits de cette réaction ont été condensés avec le chlorure de l'acide *p*-métoxycynamoïque. D'après la structure des composés obtenus, l'auteur admet un mécanisme de la réaction qui conduit à un produit à un seul groupe MgBr en position β , ce qui diffère des conclusions de M. M o n t a g n e²⁾.

Laboratoire de Chimie Organique
de l'Université de Varsovie

PRZYPISY

1) Z e l t n e r, Ber. 41, 589. 2) M. M o n t a g n e, Bull. Soc. Chim. I—II, 1946.



OD REDAKCJI

NA MOCY UCHWAŁ ZARZĄDU GŁÓWNEGO POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO:

ROCZNIKI CHEMII ZAMIESZCZAJĄ: 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 cm² klisz kreskowych (120² cm 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 całości kształtu opracowania opisywanego zagadnienia.

ODPOWIEDZIALNOŚĆ za treść prac ponoszą Autorzy. Za pisownię i słownictwo odpowiada Redakcja.

ODBITEK Autorzy otrzymują 50 egzemplarzy bezpłatnie; większą liczbę odbitek, odbitek w okładkach lub na lepszym papierze — po pokryciu kosztów ich sporządzania.

KOREKTE (drugą) prowadzą sami Autorzy, przy czym ponoszą oni koszty, 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. R o b e r t s o n, 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 zaznaczyć w sposób następujący: [rys. 3]

RYUNKI, możliwie najprostsze, winny być wykonane starannie, czarnym tuszem na oddzielnych kartkach białego papieru rysunkowego liniami 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. Dorabalska.

ADRES ADMINISTRACJI: Warszawa, Politechnika, Koszykowa 75. Polskie Towarzystwo Chemiczne.



ROCZNIKI CHEMII

(ANNALES SOCIETATIS CHIMICAE POLONORUM)

Vol 22 1948
N 1—2

Tome 22 1948
N 1—2

CONTENTS:

SOMMAIRE:

BIOGRAPHICAL NOTES:

ARTICLES BIOGRAPHIQUES:

1. *B. Skarżyński*: Le prof. L. P. Marchlewski (1869—1946) 1
2. *W. Leśniński*: Le prof. I. Mościcki (1867—1946) 19

PAPERS:

MÉMOIRES:

1. *A. Basiński*: Studies on the Stability of Colloids. II. 41
2. *J. Kamecki* and *J. Wolny*: Conductometric Studies. IV. 48
3. *W. Zacharewicz*: Sur l'action de pentachlorure de phosphore sur les combinaisons terpéniques sélénieux 62
4. *W. Zacharewicz*: Sur l'action de l'oxyde de sélénium sur le p-menthène 68
5. *Moszew, B. Buczkówna* et *S. Smoliński*: Synthèses et transformations de composés du type de la 2-aryl-4-arylaminquinoléine 76
6. *J. Moszew* et *H. Famielcówna*: Sur l'action de thiocarbanilide sur l'aldehyde phényl-acétique 80
7. *L. Czerski*: Sur l'oxydation du cuivre à la temperature élevée et sous les basses pressions 83
8. *Z. Macierewicz*: Le réaction entre le magnésium et le bromoacétate d'éthyle 93