10.614 II
P. 162/48

T. 22 (1948) Zeszyt 3 — 4

BIBLIOTEKA POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

ROCZNIKI CHEMII

(ANNALES SOCIETATIS CHIMICAE POLONORUM)

ORGAN

POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO

ZAŁOŻONY PRZEZ

JANA ZAWIDZKIEGO

210

KOMITET REDAKCYJNY:

REDAKTORZY POPRZEDNI

T. MIŁOBĘDZKI, W. ŚWIĘTOSŁAWSKI

CZŁONKOWIE:

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

Redaktor: A. DORABIALSKA

WARSZAWA 1948

NAKŁADEM POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO

Z Zasiłku Ministerstwa Oświaty i Centralnego Zarządu Przemysłu Chemicznego

TREŚĆ:

SPRAWOZDANIA: Str.

1. Ważniejsze uchwały XIV Konferencji Międzynarodowej Unii Chemicznej, odbytej w dn. 17—24 lipca 1947 r. w Londynie . . I
2. Sprawozdania z Walnych Zgromadzeń P. T. Ch. XXVI
3. Sprawozdania z Posiedzeń Zarządu Głównego P. T. Ch. . . XXVII
4. Sprawozdanie z działalności Oddziału Łódzkiego P. T. Ch. za lata 1946 i 1947 XXXIII

WSPOMNIENIA POŚMIERTNE:

3. *W. Polaczkowa i J. Böhm:* Profesor Ludwik Szperl. (1879—1944) 97

PRACE:

9. *W. Świętosławski i W. Tomassi:* Wstępne badania nad zastosowaniem metody porównawczej oznaczania współczynników zmiany temperatury topnienia w zależności od ciśnienia . . . 105
10. *W. Romer:* Studium doświadczalne rozdzielczości negatywu fotograficznego 112
11. *A. Dorabialska:* Ciepło uwodnienia langbeinitu 127
12. *R. Ludwiczakówna:* Z badań nad syntezą chininy 138
13. *Z. Skrowaczewska:* O uproszczonej metodzie otrzymywania kwasu chinolinowego i nikotynowego z 8-oksychinoliny . . . 154
14. *W. Hermanowicz:* Badania nad kwasem alantoinowym . . . 159
15. *F. Polak:* O adsorbcji na węglanie wapnia 181

DZIAŁ NOTATEK LABORATORYJNYCH:

1. *W. Tomassi:* Badania własności substancji w temperaturach i pod ciśnieniami wyższymi od krytycznych 191

Drukarnia Naukowa TNW, Warszawa, Krak. Przedm. 26/28, pod zarządem T. Madrzejewskiego — B-63127

WEZWANIE DO PRACOWNIKÓW NAUKOWYCH.

Na skutek zwrócenia się „U n e s c o“ i w porozumieniu z Chemiczną Unią Międzynarodową, Biuro Międzynarodowe Wzorców Fizyko-Chemicznych w Brukseli przyjęło na siebie obowiązek zorganizowania kolekcji produktów chemicznych czystych wszelkiego rodzaju (metali, mieszanin, produktów mineralnych i organicznych, mas plastycznych, substancji o znaczeniu biologicznym itp.), w celu dostarczania drobnych ilości tych próbek laboratoriom i samodzielnym badaczom wszystkich krajów, aby umożliwić im sprawdzenie charakteru, czy też czystości ich własnych próbek, oraz prowadzenie wszelkiej innej pracy badawczej.

Ogólne koszty konserwacji, manipulacji i rozsyłki próbek będą pokrywane z subwencji „U n e s c o“. W celu stworzenia kolekcji postanowiono jednak zwrócić się z wezwaniem do laboratoriów i chemików, którzyby takie substancje w stanie dostatecznej czystości przygotowywali, prosząc, by zechcieli złożyć próbki w nowym ośrodku, utworzonym dla dobra ogółu ludzi nauki; do każdej próbki należałoby dołączyć treściwą notatkę, podającą sposób przygotowania i oczyszczania. W każdym razie uprasza się o nie wysyłanie żadnych próbek do Brukseli bez uprzedniego porozumienia się z Dyrekcją Międzynarodowego Biura Wzorców Fizyko-Chemicznych.

Bywają wypadki, że autor oryginalnej pracy badawczej pragnie zachować dla siebie próbkę przygotowanej przez siebie substancji; może jednak i w tym wypadku oddać kolegom pewne usługi, podając nam charakter i stałe danej substancji, aby w ten sposób umożliwić sporządzenie kartoteki, informującej, gdzie tę substancję możnaby nabyć.

Oczywiście, nowa instytucja, mająca charakter wyłącznie naukowy, bynajmniej nie zamierza w jakikolwiek sposób konkurować z przemysłem chemicznym i produkty łatwe do nabycia nie wchodzą w zakres jej zainteresowań. Często jednak laboratoria badawcze wielkiego przemysłu chemicznego posiadają próbki substancji rzadkich, przygotowywanych dla

własnego użytku w ilościach ograniczonych i z tego powodu nie umieszczonych w katalogach firm przemysłowych i handlowych; takie laboratoria mogłyby oddać wielkie usługi nauce, godząc się na współpracę przy realizowaniu omawianego projektu.

Mamy nadzieję, że wezwanie to dozna przychylnego przyjęcia w kołach naukowych całego świata i że ponownie objawi się w ten sposób solidarność międzynarodowa ludzi nauki.

W sprawie dodatkowych wyjaśnień, prosimy zwracać się do p. prof. J. T i m m e r m a n s a, Dyrektora Międzynarodowego Biura Wzorców Fizyko-Chemicznych, Wolny Uniwersytet w Brukseli (Bureau International des Etalons Physico-Chimique, 50, Avenue Franklin Roosevelt, Université Libre de Bruxelles, B r u x e l l e s).

SPRAWOZDANIA

WAŻNIEJSZE UCHWAŁY XIV KONFERENCJI MIĘDZYNARODOWEJ UNII CHEMICZNEJ ODBYTEJ W DN. 17—24 LIPCA 1947 R. W LONDYNIE.

Sprawozdanie ogólne wraz z notatką historyczną, nawiązującą nić z przedwojenną działalnością Międzynarodowej Unii Chemicznej podane zostało wkrótce po konferencji w „Przemyśle Chemicznym“ [1]). Do tego też sprawozdania odsyłamy czytelnika, chcącego się zapoznać z zadaniami ogólnymi Międzynarodowej Unii Chemicznej, składem delegacji oraz z różnicą pomiędzy konferencjami Unii, a Międzynarodowymi Kongresami, zwoływanymi co lat cztery również przez Unię Chemiczną.

Sprawozdanie niniejsze zawiera uchwały najważniejsze powzięte przez liczne komisje i zatwierdzone przez Radę Międzynarodowej Unii Chemicznej. Ponieważ tekst uchwał ogłoszony został w Comptes Rendus de la Quatorzième Conférence“, Londres (1947), Union Internationale de Chimie z bardzo znacznym opóźnieniem, czytelnik polski może się zapoznać z nimi dopiero teraz. Uchwał było tak wiele, że podanie całości byłoby niemożliwością. Członkowie zainteresowani mogliby korzystać z egzemplarza, dostarczonego przez Sekretariat Generalny Unii, znajdującego się w Bibliotece Polskiego Towarzystwa Chemicznego w Warszawie.

Ukonstytuowanie się nowych komisji. Rozwój chemii i jej zastosowań skłonił prezydium Unii do powołania szeregu komisji, których przed wojną nie było. Niżej wyszczególnione są te komisje z podaniem nazwisk Polaków, o ile biorą oni udział w pracach tych komisyj: 1) Komisja Chemii Makromolekularnej (prof. dr T. Urbański); 2) Komisja Toksykologiczna; 3) Komisja Normalizacyjna Czystości Produktów Chemicznych; 4) Komisja Normalizacyjna Materiałów Laboratoryjnych; 5) Komisja Dokumentacji i Wydań Encyklopedycznych; 6) Komisja Kodyfikacji, Znakowania i Klasyfikacji Związków Organicznych.

Poza tymi nowoutworzonymi Komisjami pracowały dawne, powołane do życia przed drugą wojną światową. Niżej przytaczamy ważniejsze uchwały tych Komisji.

1) Komisja Ciężarów Atomowych uchwaliła, aby nie zmieniać liczb w tablicy ogłoszonej w r. 1947. Tablica ta jest dołączona

---

[1]) W. Świętosławski, Przemysł Chem. 26, 413 (1947).

do niniejszego zeszytu „Roczników Chemii". Sprawozdanie G. P. Baxtera, M. Guicharda, R. Whytlaw-Gray'a, ogłoszono w Comptes Rendus XIV Confér. Londres, 1947, str. 86—93.

2) Komisja Stałych Promieniotwórczych uchwaliła przekształcić się i rozpoczęła pracę pod nazwą Komisji Mieszanej Wzorców i Jednostek Promieniotwórczości. Komisja ta złożona będzie z przedstawicieli Międz. Unii Fizycznej i Chemicznej. Po tej reorganizacji przyjęto szereg uchwał, dotyczących definicji podstawowych jednostek używanych w pomiarach promieniotwórczości (o szczegółach patrz: Comp. rend. XIV Confér., Londres, 1947, str. 67 i 68).

3) Komisja Termochemiczna uchwaliła wniosek W. Świętosławskiego stosowania metody porównawczej do oznaczania wartości cieplnych kalorymetrów. (Przyjęty wniosek wydrukowany jest w tym zeszycie „Roczników Chemii", str. XVIII), poza tym przekazała wniosek F. D. Rossini'ego obliczania błędów do rozpatrzenia innym komisjom, przyjęła do wiadomości pracę ogłoszoną w Jounr. Research, National Bureau of Standards **29**, 248 (1942), **33**, 439 (1944), **36**, 421 (1946), dotyczącą pomiarów spalania kwasu benzoesowego, lecz odłożyła do przyszłej konferencji sprawę uzgodnienia wartości ciepła spalania substancji organicznych z nową liczbą na ciepło spalania podstawowego wzorca w termochemii. (O innych uchwałach patrz Comp. rend. XIV Confér., Londres, 1942, str. 68 *).

4) Komisja Ogniwa Westona zapoznała się z szeregiem nadesłanych prac i przyjęła szereg uchwał, które są podane na str. 69 wyżej cytowanego sprawozdania ogłoszonego przez Międz. Unię Chemiczną.

5) Komisja Symboli Fizyko-Chemicznych oraz Koordynacji Słownictwa Naukowego przyjęła do rozesłania i wysłuchania opinii wniosek opracowany przez trzy Brytyjskie towarzystwa: Chemical Society, Faraday Society i Physical Society, wraz z tablicą symboli (l. c. str. 109—119).

6) Komisja Tablic Stałych przyjęła nowe podstawy ogłaszania tablic w oparciu o porozumienie Komisji z członkami grupy amerykańskiej, która w czasie wojny rozpoczęła ogłaszać tablice stałych w formie zmienionej w porównaniu z dawną, stosowaną w „Tables Annuelles de Constantes" (O szczegółach tej uchwały patrz l. c., str. 70 71). (Polski delegat prof. dr W. Kemula).

---

*) Poniżej zamiast nazwy tego wydawnictwa podany jest skrót l. c. i wymienione są strony zawierające szczegóły poszczególnych uchwał.

7) Połączone Komisje: Danych Fizyko-Chemicznych, Międzynarodowej Rady Badań*) oraz Międzynarowego Biura Wzorców Fizykochemicznych obradowała wspólnie, przyjmując uchwały następujące: przyjęty został do ogłoszenia drukiem wniosek W. Świętosławskiego, wyłożony w pracy „Podstawy stosowania pomiarów fizyko-chemicznych porównawczych" (wydrukowany w tym zeszycie „Roczników Chemii (str. VI); apel do autorów podręczników do ćwiczeń z fizyki i z chemii fizycznej, ułożony przez W. Świętosławskiego i J. Timmermansa (wydrukowany na str. XXV „Roczników Chemii"); „O zaletach metody pomiarów porównawczych", notatkę W. Świętosławskiego, zawiarającą propozycje dotyczące programu działalności Komisji Danych Fizyko-chemicznych, wniosek prof. J. P. Wibaut, złożony w imieniu Komisji Stałych Fizycznych, utworzonej przez Holenderskie Tow. Chemiczne w sprawie ustalenia metod badania indywidualnych substancji organicznych; wniosek dra E. R. Smith'a wyłożony w publikacji „Podstawowe wzorce do pomiaru pH, oraz definicja skali wartości pH"; rozpatrzony również został wniosek A. Pérard'a, Dyrektora Międz. Biura Miar i Wag w Sèvres, zgłoszony w imieniu Podkomisji Termometrycznej (i Kalorymetrycznej) o nowej definicji kalorii. Połączone Komisje, jak też Komisja Termochemiczna, przyjęły bez zmiany dwa punkty tej propozycji, nie zgodziły się jednak na zmianę definicji kalorii. Niżej przytoczony jest tekst uchwały w całości:

1) Jednostką ciepła jest ilość ciepła równoważna jednostce energii, noszącej miano joule'a i równa 10^7 ergów.

2) Gdy ilości ciepła oznaczane są z wielką dokładnością, przy tym w odniesieniu do ciepła właściwego wody w określonej temperaturze t^0, mają być one wyrażane w kaloriach t-stopniowych. Autor wykonywujący pomiary powinien podać w swej publikacji wartość współczynnika, jakiego użył, aby powiązać wartość kalorii z joule'em.

3) Wyrazy: „kaloria kilogramowa" lub „duża kaloria" zostają zastąpione wyrazem „kilokaloria".

Komisje wyraziły życzenie, aby w Bureau des Etalons Physico-Chimiques w Brukseli oraz w National Bureau of Standards w Waszyngtonie zebrane zostały dane, gdzie znajdują się kolekcje preparatów o wysokim stopniu czystości. (Delegatem polskim i zarazem przewodniczącym połączonych komisji był W. Świętosławski).

---

*) Taką nazwę dano Komisji Mieszanej powałanej przez Conseil Intern. dęs Recherches i utworzonej z czterech przedstawicieli Międz. Unii Fizycznej i Chemicznej. O szczegółach — patrz artykuł sprawozdawczy w „Przemyśle Chemicznym", 26, 413 (1947).

8) Komisja Nowych Reakcji i Odczynników Analitycznych po wyczerpującej dyskusji naszkicowała program dalszych swych prac (l. c. str. 73).

9) Komisja Słownictwa Chemii Nieorganicznej stwierdziła między innymi konieczność zwrócenia się do Komitetów narodowych w celu otrzymania zestawienia symboli dla pierwiastków chemicznych tak, aby można je było wprowadzić do użycia powszechnego (l. c. str. 73).

10) Komisja Słownictwa Chemii Organicznej rozpatrzyła wniosek amerykański, dotyczący słownictwa pochodnych krzemu (Chem. and Engineering News, 24, 1233 (1946). (Szczegóły dotyczące uchwał l. c. str. 135). Na wspólnym posiedzeniu z Komisją Słownictwa Chemii Biologicznej zapoznano się z propozycją kolegów z U. S. A., dotyczącą karotenoidów (Chem. and Engineering News, 24, 1235 (1946) i uchwaliła zasady, jak należy się tym słownictwem posługiwać (patrz l. c. 142). Zapoznano się również z artykułem prof. E. Votočka w sprawie słownictwa ozydów (osides) (Bull. Intern. de l'Académie Tchèque des Sciences, 54, Nr 12 (1944). Wniosek prof. Votočka ma być rozesłany do zaopiniowania Komitetów narodowych.

11) Komisja Słownictwa Chemii Biologicznej poza uchwałami powziętymi z Komisją Słownictwa Chemii Organicznej uchwaliła po wprowadzeniu drobnych zmian wniosek prof. Haringtona (l. c. str. 144) dotyczący słownictwa aminokwasów.

12) Komisja Badania Tłuszczów powzięła szereg uchwał dotyczących głównie wykonywania analiz. Szczegóły podane są na str. 75 Comp. rend. XIV Confér., Londres.

Uchwały dotyczące miejsca zwołania Konferencji Unii i Międzynar. Kongresu Chemii Czystej i Stosowanej.

XV Konferencja Międz. Unii Chemicznej ma być zwołana w r. 1949 w Holandii. XVI Konferencja Międz. Unii Chemicznej oraz XII Międz. Kongres Chemii Czystej i Stosowanej mają się odbyć w r. 1951 w Stanach Zjednoczonych Ameryki Północnej. Miejscem urzędowania Biura Unii jest w dalszym ciągu Dom Chemii w Paryżu (Maison de la Chimie).

Zarządzono wreszcie wybory. Prezesem Unii został uczony holenderski prof. H. R. Kruyt, wiceprzewodniczącymi: prof. Sir Jan

Heilborn (Wielka Brytania), prof. P. Jolibois (Francja), prof. P. Karrer (Szwajcaria), prof. A. Nesmiejanow (U. R. S. S.), prof. W. A. Noyes, Jr (U. S. A.), prof. A. Tiselius (Szwecja).

Członkami: Prof. E. Berner (Norwegia), prof. V. Deulofen (Argentyna), prof. F. Giordani (Włochy), prof. Sir Robert Robinson (Wielka Brytania), prof. O. Tomiček (Czechosłowacja), prof. S. Veibel (Dania); Sekretarz Generalny: prof. R. Delaby (Francja); Skarbnik: dr L. H. Lampitt (Wielka Brytania).

Ustępujący prezes prof. M. T. Bogert pozostaje dożywotnim członkiem Biura Unii.

W. Świętosławski

W. ŚWIĘTOSŁAWSKI

PODSTAWY STOSOWANIA FIZYKO-CHEMICZNYCH POMIARÓW PORÓWNAWCZYCH *)

Streszczenie

Metoda porównawczych pomiarów fizyko-chemicznych oparta jest na zasadzie wprowadzenia dla każdego rodzaju pomiarów jednego lub kilku wzorców, przyczym stałe, charakteryzujące daną substncję są porównywane z odpowiednimi własnościami substancji wzorcowej. W związku z wprowadzeniem w życie tej zasady, opisana jest działalność Komisji Danych Fizyko-Chemicznych, powołanej przez Międzynarodową Unię Chemiczną.

Została określona ściśle różnica pomiędzy pojęciami wzorców fizycznych i fizyko-chemicznych. Podano kilka przykładów użycia jednego wzorca, oraz jeden przykład posługiwania się kilkoma wzorcami. Poddano analizie warunki, w jakich należy przeprowadzać bezwzględne pomiary fizyko-chemiczne. Podkreślono konieczność oznaczania stałych fizyko-chemicznych dla kilku frakcji tej samej substancji, otrzymanej bądź to za pomocą różnych metod chemicznych, bądź też oczyszczanej za pomocą różnych sposobów, wykazując jak ważne jest porównanie własności frakcji głównej z frakcjami otrzymanymi na początku i końcu procesu oczyszczania.

I. Wzorce fizyczne i fizyko-chemiczne.

Większość fizyków, pracujących zwłaszcza w pomiarowych biurach narodowych lub międzynarodowych, posługuje się bardzo często metodą pomiarów porównawczych, gdy chodzi o bezpośrednie porównanie dwóch wielkości fizycznych. Jednakże w pomiarach stałych fizyko-chemicznych nie można znaleźć przed rokiem 1922 żadnych ogólnych metod, które mogłyby zagwarantować, że wartości otrzymane przez jednego eksperymentatora będą zgodne z wartościami, otrzymywanymi przez drugiego badacza, zwłaszcza jeżeli pomiary będą wykonywane za pomocą różnych przyrządów. Aby znaleźć należyte rozwiązanie tego zagadnienia Międzynarodowa Unia Chemiczna przyjęła w roku 1932 wniosek autora tego artykułu, zmierzający do podjęcia systematycznych badań w tej dziedzinie.

---

*) Wniosek przyjęty przez Międzynarodową Komisję Danych i Stałych Fizyko-chemicznych i zatwierdzony przez ogólne zgromadzenie Międzynarodowej Unii Chemicznej na konferencji odbytej w Londynie pomiędzy 17—23 lipca 1948 r.

W tym celu powołano Specjalną Komisję Danych Fizyko-Chemicznych, która rozpoczęła swą pracę, zapraszając do współudziału pomiarowe biura narodowe i międzynarodowe. W tym celu biura te miały delegować do Komisji swych przedstawicieli. Niemal wszystkie biura ustosunkowały się przychylnie od tego wezwania *). W czasie konferencji odbytej w Lucernie w r. 1936 i w Rzymie w r. 1938, został przedyskutowany ogólny program działalności Komisji i zostały wówczas przyjęte ogólne zasady sformułowane we wnioskach przedstawionych przez autora tego artykułu. Zaproponowane zostało przyjęcie następujących zaleceń: pomiary stałych fizyko-chemicznych powinny być podzielone na dwie grupy: a) pomiary bezwzględne, b) pomiary porównawcze.

Pomiary fizyko-chemiczne b e z w z g l ę d n e powinny być prowadzone w rzadkich przypadkach i wyłącznie przez specjalistów pracujących w biurach miar i wag, w instytutach badawczych oraz w pracowniach należycie zaopatrzonych w przyrządy do wykonywania pomiarów z najwyższą precyzją oraz wyrażania otrzymanych wartości w bezwzględnym układzie miar C. G. S. lub też w pochodnych tych jednostek. Pomiary p o r ó w n a w c z e mogą być prowadzone przez dowolnego badacza, posługującego się zwykłymi przyrządami. Ten rodzaj pomiarów polega na bezpośrednim porównaniu mierzonej wartości z wartością charakterystyczną substancji wzorcowej. Oczywiście, realizacja tej idei jest związana z koniecznością ustalenia szeregu wzorców fizyko-chemicznych dla każdego rodzaju pomiarów.

Substancje te powinny być nazywane w z o r c a m i f i z y k o - c h e m i c z n y m i i powinna być przeporwadzona jasna granica między nimi a w z o r c a m i f i z y c z n y m i. W związku z tym wnioskiem byłoby pożądane, aby zastrzec użycie określenia w z o r z e c f i z y k o - c h e m i c z n y dla tych przypadków, w których substancja użyta jest istotnie jako wzorzec.

Kiedy zastnowić się nad tym, w jaki sposób są używane wzorce fizyczne i fizyko-chemiczne z łatwością zauważyć można istotną różnicę w ich zastosowaniu. Przede wszystkim więc po ukończonym pomiarze wzorzec fizyczny pozostaje niezmieniony lub zmieniony tak nieznacznie,

---

**) Następujące biura pomiarowe wyznaczyły swych przedstawicieli do Komisji: Międzynarodowe Biuro Miar i Wag, Sèvres, Paryż; Narodowe Biuro Wzorców, Waszyngton; Międzynarodowe Biuro Wzorców Fizyko-Chemicznych, Bruksela, Kamerlingh Onnes Laboratorium der Rijks-Universiteit, Leida; Instytut Metrologiczny, Leningrad; Państwowe Biuro Fizyczno-Techniczne, (P. T. R.), Charlotenburg, Berlin informowane było o działalności Komisji przez członka Komisji M. Bodensteina, a Narodowe Laboratorium Fizyczne Teddington, Londyn — przez zmarłego członka Komisji Th. W. Lowry, a później przez G. H. Descha, do których były przesyłane wszystkie wnioski i korespondencje.

że po pewnym czasie wraca do swego pierwotnego stanu. W przeciwieństwie do tego, gdy posługujemy się pewną ilością wzorca fizyko-chemicznego, wywołujemy w nim zmiany często dość istotne lub też poddajemy go kompletnemu rozkładowi. Klasycznym przykładem całkowitego rozkładu wzorca jest jego użycie w termochemii. Np. kwas benzoesowy użyty do oznaczenia stałej bomby ulega w wyniku tego pomiaru spaleniu.

II. Pomiary fizyko-chemiczne porównawcze.

Wprowadzenie pomiarów fizyko-chemicznych porównawczych wymaga współpracy wielu specjalistów, długiego czasu i rozwiązania szeregu problemów. Przede wszystkim należy ustalić, jakie pomiary mogą być prowadzone za pomocą tej metody, jak również liczbę wzorców dla każdego rodzaju pomiarów. Następnie trzeba będzie wyjaśnić, jakie substancje nadają się do użycia jako wzorce. Wreszcie musi być sporządzony dokładny opis warunków, w jakich mają być prowadzone poszczególne pomiary porównawcze.

Jest rzeczą oczywistą, że dążyć należy do ustalenia najmniejszej liczby wzorców, któraby pokrywała całą skalę wartości podlegających pomiarowi. W wielu przypadkach będzie niemożliwe posługiwanie się jednym tylko wzorcem ze względu na warunki doświadczeń. Jeżeli dojdzie się do wniosku, że należy posługiwać się kilkoma wzorcami, jeden z nich powinien służyć jako wzorzec podstawowy, inne jako wtórne. Poniżej podano kilka przykładów, w których użycie jednego wzorca jest możliwe. W tych przypadkach pomiar porównawczy polega na oznaczaniu stosunku:

$$\alpha = \frac{Z_1}{Z} \quad \text{lub różnicy} \quad \beta = Z_1 - Z$$

W tych wyrażeniach Z_1 jest wartością poszukiwaną, a Z własnością charakteryzującą wzorzec. W szczególnych przypadkach, zwłaszcza jeżeli skala składa się z kilku części, należy posługiwać się dwoma lub kilkoma podstawowymi wzorcami.

III. Wzorzec termochemiczny.

Niejednokrotnie było stwierdzone, że wartości ciepła spalania substancji organicznych nie są tak jednorodne, jakby się można było spodziewać ze względu na wysoką precyzję osiąganą w pomiarach ciepła spalania w bombie kalorymetrycznej [2]). Przed wieloma laty jednakże było wykazane, że bezwzględne oznaczenie ciepła spalania wymaga wprowadzenia znacznej liczby poprawek [3]). W tym czasie jednak ani liczba poprawek

ani też sposób ich obliczania nie były znormalizowane. Wystąpiły również trudności w oznaczaniu wartości cieplnej samego układu kalorymetrycznego. Trudności te nie mogłyby być usunięte nawet wówczas, gdyby ktoś przyjął wniosek niemieckiego biura P. T. R. (Physikalisch-Technische-Reichsanstalt), które wyraziło gotowość oznaczania stałych układów kalorymetrycznych, zarówno dla pracowni naukowych, jak też i technicznych. Biuro posługiwało się opracowaną przez siebie metodą pomiaru. Było więc rzeczą oczywistą, że w przypadku oznaczenia stałej kalorymetrycznej przez P. T. R. w warunkach charakterystycznych dla tej pracowni nie było żadnej gwarancji, że wartość ta nie ulegnie zmianie w warunkach prowadzenia spalań w innej pracowni. Poza tym najlepsze nawet oznaczenie stałej układu kalorymetrycznego nie rozwiązuje wcale zagadnienia obliczania i wprowadzania poprawek. Każdy bowiem termochemik wie dobrze, że znaczna liczba poprawek termometrycznych i kalorymetrycznych podlega bardzo nieznacznym zmianom w serii pomiarów prowadzonych w jednakowych warunkach, dlatego też poprawki te mogą być eliminowane w przypadku zachowania określonych i ustalonych warunków oznaczenia stałej kalorymetrycznej, a następnie pomiaru ciepła spalania substancji.

Z tego właśnie powodu Stała Komisja Termochemiczna wyłoniona przez Międzynarodową Unię Chemiczną, wzięła pod uwagę całokształt zagadnienia i uchwaliła w roku 1922 na konferencji w Lionie, że w celu oznaczania stałej układu kalorymetrycznego, jak też dla wzajemnego porównywania ciepła spalania substancji organicznych ma być wprowadzony wzorzec chemiczny o znanym cieple spalania. Za substancję wzorcową obrano kwas benzoesowy [5]). Wprowadzenie wzorca do termochemii wpłynęło na znaczne zwiększenie dokładności pomiarów ciepła spalania substancji. Od tego czasu dane termochemiczne stały się bardziej ze sobą uzgodnione, a błąd doświadczenia zmniejszył się dziesięciokrotnie i nie przekracza w chwili obecnej $\pm$ 0,03%.

W kilka lat później Komisja ogłosiła swój pierwszy komunikat [7]), zawierający opis sposobu spalania substancji organicznych oraz wzorca tak, aby liczby otrzymane przez jednego badacza były zgodne z oznaczeniami innych badaczy.

Było wyżej wspomniane, że w termochemii związków organicznych posługiwać się można jednym wzorcem, jednakże w celu sprawdzenia czystości kwasu benzoesowego wprowadzono kwas salicylowy jako wzorzec wtórny [8]).

Wprowadzenie wzorca do termochemii należy uważać za pierwszy krok na drodze do ogólnego rozwiązania zagadnienia uzgodnienia danych fizyko-chemicznych. Z tego punktu widzenia sposób załatwienia zagad-

nienia w termochemii można uważać za klasyczny ze względu na to, że wprowadzenie wzorca było związane z pomyślnym rozwiązaniem następujących zagadnień: 1) ustalenie metody oznaczania stałej układów kalorymetrycznych, 2) poważne zredukowanie liczby poprawek, 3) ustalenie wszystkich poprawek, które należy wprowadzić wraz z podaniem sposobu ich obliczania, 4) bezpośrednie porównywanie ciepła spalania substancji organicznych z ciepłem spalania wzorca.

IV. Wzorzec tonometryczny i ebuliometryczny.

Inny przykład, w którym jeden wzorzec wystarcza do prowadzenia pomiarów porównawczych, może być przytoczony z dziedziny tonometrii. Jak wiadomo chodzi tu o bezpośrednie oznaczenie spółczynnika dp/dt (lub też dt/dp).

Konieczność wprowadzenia wzorca w tego rodzaju pomiarach była uzasadniona przez autora [7]) tego komunikatu w roku 1930. Po przestudiowaniu tego zagadnienia Komisja Danych Fizyko-Chemicznych ustaliła w roku 1938, że woda ma służyć jako podstawowy wzorzec w ebuliometrii i tonometrii [8]). Jednakże przed wprowadzeniem tego wzorca, zarówno autor tego artykułu, jak też i jego współpracownicy stosowali wielokrotnie wodę jako substancję wzorcową do oznaczania za pomocą metody porównawczej spółczynnika dp/dt [9]).

We wszystkich pomiarach tego rodzaju wykonywanych w czasach ostatnich, stosowano dwa różnicowe ebuliometry o wymiarach znormalizowanych [10]). Ebuliometry te dołączone do manostatu i manometru różnicowego tworzą układ zamknięty, w którym może być ustalone dowolne ciśnienie w granicach od 100 do 230 mmHg. Jeden z tych ebuliometrów napełnia się wodą, drugi zaś cieczą badaną [11]). Pomiar polega na oznaczeniu zależności ciśnienia od temperatury dla cieczy w odniesieniu do wody jako wzorca [12]) Po wprowadzeniu wszystkich poprawek, włączając poprawki na wartość stopnia termometru (gdy się stosuje termometry o skali względnej Beckmanna lub Roberteau), oznacza się zależność:

$$t_s = f(t_w)$$

i $(dt/dp)_s : (dt/dp)_w$ albo $(dp/dt)_s : (dp/dt)_w$

W wyrażeniach przytoczonych znaki s i w oznaczają substancję badaną i wodę.

Dzięki badaniom wykonanym ostatnio przez kilku badaczy niezależnie od siebie, posiadamy dane tonometryczne dla wody bardzo dokładne i zgadzające się ze sobą znakomicie. Badania tonometryczne oparte na metodzie pomiarów porównawczych przeprowadzone przez A. Z m a-

czyńskiego[12]) i M. Wojciechowskiego[13]) wykazały, że błąd tych pomiarów nie przekracza 0,1—0,2%. A więc błąd ten był mniejszy, aniżeli błąd bezwzględnych pomiarów tonometrycznych, w których mierzone były zarówno ciśnienie, jak i temperatura dla każdej substancji oddzielnie i które wymagały wprowadzania szeregu poprawek dla zmierzenia bezwzględnych wartości zmian ciśnienia i temperatury. Powyższe stwierdzenie jest łatwo zrozumiałe, jeżeli weźmie się pod uwagę, że pomiary porównawcze zmniejszają znacznie liczbę bezwzględnych pomiarów ciśnienia, związanych z dość dużym błędem doświadczalnym.

Należy również zaznaczyć, że ebuliometry różnicowe umożliwiają jednoczesne mierzenie temperatur wrzenia i kondensacji badanych substancji. Gdy więc mamy do czynienia z bezwzględnie czystą substancją indywidualną, obie te temperatury powinny być jednakowe. Zdarza się to jednak jedynie w przypadku wody i substancji wyjątkowo czystych. zazwyczaj bowiem ciecze, choć czyszczone najbardziej starannie, zawierają jednak pewne zanieczyszczenia, które sprawiają, że punkt wrzenia jest wyższy od temperatury kondensacji. Różnica między tymi dwoma temperaturami daje możność oznaczenia stopnia czystości cieczy. Odpowiednia skala tego stopnia czystości była zaproponowana przez autora tego artykułu[14]).

W badaniach tonometrycznych zmiany ciśnienia wywołują nieznaczne zmiany w różnicy temperatur wrzenia i kondensacji. Jeżeli jednakże najmniejsze ilości pary wodnej przedostaną się do ebuliometru zawierającego badaną ciecz, lub jeżeli para tej cieczy przedostanie się do ebuliometru z wrzącą wodą różnica między temperaturą wrzenia i kondensacji wzrośnie bardzo gwałtownie. Jest to powodem, dlaczego ebuliometry różnicowe odgrywają tak poważną rolę w tonometrii. Pozwalają one stwierdzić obecność zanieczyszczeń w cieczach badanych przed rozpoczęciem pomiarów, oraz w każdym czasie trwania pomiaru.

V. Piknometry bliźniacze.

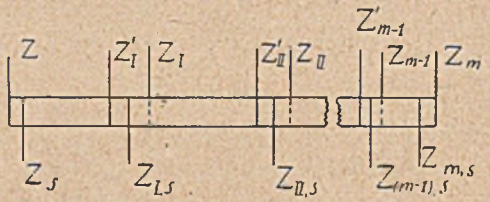
Trzecim rodzajem pomiarów, w których substancja wzorcowa używana była przez szereg lat jest oznaczanie gęstości. Jednakże w dawnych pomiarach używano tylko jednego piknometru i oznaczanie objętości wody i badanej cieczy było wykonywane jedno po drugim. Niedawno E. R. Smith i M. Wojciechowski ulepszyli metodę pomiaru gętsości, stosując do tego piknometry bliźniacze[15]). Napełniali oni jeden piknometr wodą, drugi cieczą badaną; w drugim doświadczeniu odwrotnie. Różnice w wadze oznaczane były każdorazowo. Różnica tych dwóch różnic w wadze podzielona przez objętość piknometrów równa była różnicy

gęstości danej substancji i wody. W ten sposób eliminowany został błąd powstający dzięki małym zmianom ciśnienia barometrycznego i temperatury w termostacie. Poza tym nie ma potrzeby oznaczania ciężaru pustych piknometrów. Metoda ta jest szczególnie dogodna dla oznaczania bardzo małych różnic w gęstościach dwóch cieczy. Dokładność tych pomiarów wynosi jedną część na milion.

VI. Wzorce podstawowe i wtórne.

W przypadkach tylko co rozważanych można było używać jednej tylko substancji wzorcowej, ponieważ było możliwe bezpośrednie porównanie substancji badanej ze wzorcem. W przypadkach jednak, gdy skala jest podzielona na kilka części, lub też jeżeli użyć musimy kilku przyrządów pomiarowych, aby zbadać substancje, których własności różnią się znacznie między sobą, zdarza się często, że ani bezpośrednie porównanie własności, ani też kolejne prowadzenie pomiarów jeden po drugim nie może być wykonane za pomocą tej samej skali. Wówczas wskazane jest wprowadzenie dwóch lub trzech substancji wzorcowych. Jedna z nich powinna być obrana za wzorzec podstawowy, inne zaś za wzorce wtórne.

Załóżmy, że jeden lub kilka przyrządów pomiarowych posiadają skalę w granicach od Z do Z_m i skala ta jest podzielona na m części. Poszczególne te części mogą być wybrane tak, aby podziałki na skalach pokrywały się częściowo jedna z drugą. Rys. 1 podaje przykład takiego właśnie układu.



Z i Z_m są wartościami skrajnymi, Z_s, $Z_{I,s}$, $Z_{II,s}$ ..... $Z_{(m-1),s}$ i $Z_{m,s}$ oznaczają wartości charakteryzujące substancje wzorcowe. Części Z_I, Z'_I, Z_{II}, Z'_{II} mogą być mierzone za pomocą dwóch sąsiadujących ze sobą skal.

Naprzykład każda wartość leżąca pomiędzy Z_I i Z'_I może być zmierzona za pomocą jednej i drugiej skali itd.

W przypadku podanym na schemacie należałoby wybrać m + 1 wzorców, gdyż każdą wartość leżącą pomiędzy krańcowymi wielkościami Z i Z_m można porównywać korzystając z jednej skali z dwoma wartościami, charakteryzującymi dwa najbliżej siebie położone wzorce. Np. druga część skali posiada dwa punkty wzorcowe $Z_{I,s}$ i $Z_{II,s}$ tak samo ostatnia część skali ma punkty wzorcowe $Z_{(m-1),s}$ i $Z_{m,s}$.

Jeden z tych wzorców, np. $Z_{III,s}$, powinien być wybrany jako podstawowy, wówczas pozostałe są wzorcami wtórnymi. Ich wartości fizyczne powinny być odniesione do wartości charakteryzującej wzorzec podstwowy. Dowolna wartość Z_x może być porównana z dwoma substancjami wzorcowymi tak, jak to wskazuje nierówność:

$$Z_{n,s} < Z_x < Z_{(n+1),s}$$

Do chwili obecnej Komisja Danych Fizyko-Chemicznych nie miała do czynienia z przypadkiem wyżej wspomnianym. Pewną próbę w tym kierunku podjął autor tego artykułu i jego współpracownicy. Było to wywołane potrzebą oznaczania temperatur wrzenia z dokładnością do 0,001—0,002° C [16]), gdy chodziło o ciecze wrzące w temperaturach znacznie różniących się od temperatury wrzenia wody.

W tym celu skala termometryczna od 0—250° C została podzielona na osiem części i obrano osiem cieczy o odpowiednio wzrastających punktach wrzenia. Wybór ten został dokonany w ten sposób, aby punkty wrzenia dowolnych cieczy mogły być porównywane z dwoma wtórnymi wzorcami ebuliometrycznymi, z których jeden wrzałby wyżej, a drugi niżej od cieczy badanej.

Badanie to wykonane było przez A. Zmaczyńskiego [12]) w Międzynarodowym Biurze Wzorców Fiz. Chem. w Brukseli. W tym czasie jednak nie była znana ebuliometryczna metoda oznaczania stopnia czystości substancji. Zmaczyński powtórzył swoje badania w Warszawie. W tym to badaniu stopień czystości substancji był oznaczony starannie i ciecze zostały scharakteryzowane przy użyciu skali proponowanej przez W. Świętosławskiego [18]).

Wyniki otrzymane w tych badaniach wykazały, że kilka zaproponowanych cieczy zawiera trudne do usunięcia zanieczyszczenia, dlatego też nie mogą one być brane pod uwagę przy ustaleniu wzorców wtórnych. W każdym bądź razie badania przeprowadzane do chwili obecnej wykazują, że zagadnienie musi być badane dalej.

Zacytowane zostały przykłady wykazujące, w jaki sposób mają być prowadzone pomiary fizyko-chemiczne, gdy się używa jednej lub kilku substancji wzorcowych. Jest rzeczą możliwą, że w innych rodzajach pomiarów konieczne będzie wprowadzenie odpowiednich zmian przy zachowaniu tej samej zasady. Przyszłe badania wykażą, jakie ma być najlepsze rozwiązanie tego problemu.

VII. Uwagi dotyczące bezwzględnych pomiarów fizyko-chemicznych.

Jest rzeczą oczywistą, że bezwzględne pomiary fizyko-chemiczne powinny być wykonywane we wszystkich przypadkach, gdy bezpośrednie

porównanie własności danej substancji z własnością wzorca nie może być wykonane. Zdarzać się to będzie, oczywiście zawsze, gdy będzie chodziło o oznaczenie dowolnej własności fizyko-chemicznej wzorca podstawowego. Prowadząc badanie tego rodzaju, eksperymentator powinien zdawać sobie sprawę, że chodzi przede wszystkim o wyrażenie z największą osiągalną dokładnością danej wartości w bezwzględnych jednostkach miary lub jednostkach pochodnych.

Własności wtórnych wzorców fizyko-chemicznych zasadniczo powinny być oznaczane za pomocą pomiaru porównawczego. W rzadkich przypadkach jednakże, zwłaszcza, gdy chodzić będzie o sprawdzenie danych charakteryzujących wzorzec podstawowy, bezwzględny pomiar będzie wskazany również w przypadku oznaczania własności wzorca wtórnego.

Pomiar bezwzględny poprzedzić powinno szczegółowe i wnikliwe badanie warunków, w jakich pomiar bezwzględny ma być przeprowadzony. Będzie więc rzeczą ważną, aby otrzymać od badacza, który wykonał pomiar bezwzględny, szczegółowe wskazówki, w jaki sposób jego zdaniem powinny być wykonywane pomiary porównawcze w oparciu o wzorzec przez niego zbadany. Jednocześnie należy ustalić również, jakie poprawki należy wprowadzać do pomiarów porównawczych, jakie zaś można będzie eliminować podczas cechowania przyrządów pomiarowych. Wreszcie, aby móc otrzymać wyniki porównywalne z wykonanymi przez innych badaczy, należy udzielić wszystkich wskazówek i wyjaśnień, dotyczących posługiwania się tymi lub innymi przyrządami pomiarowymi.

W odniesieniu do frakcji, które powinny być zbadane, należy przyjąć za prawidło, że obok frakcji głównej najczystszej powinny być zbadane w tych samych warunkach frakcje otrzymane przed zebraniem i po zebraniu frakcji najczystszej. Prawidło to powinno być przestrzegane zawsze, a więc zarówno w pomiarach bezwzględnych, jak też porównawczych. To samo postępowanie powinno być zachowane w badaniach frakcji otrzymanych lub oczyszczanych różnymi metodami. Jest to narazie jedyna skuteczna metoda badania wpływu zanieczyszczeń na zmianę własności fizyko-chemicznych substancji.

Jeżeli znane są dwie lub kilka metod bezwzględnych oznaczania danej własności fizyko-chemicznej, wszystkie te metody powinny być zastosowane do oznaczenia badanej własności charakteryzującej podstawowy wzorzec fizyko-chemiczny. Powinna być również zwrócona szczególna uwaga na warunki, w jakich wykonywane są pomiary bezwzględne.

Charakterystyczny jest przykład zastosowania kilku metod pomiaru zależności pomiędzy ciśnieniem a temperaturą w układzie para wodna i woda. W większości przypadków wykonywano pomiary stosując dość ograniczony zasięg skrajności ciśnień; otrzymane wyniki wykazują dosko-

nałą zgodność pomiędzy wartościami znalezionymi przez różnych autorów dla obszaru ciśnień od 600 do 800 mm Hg, gdyż dokładność wynosi od 0,0007° do 0,0010° C [7]). Aby posługiwać się wodą jako wzorcem w tego rodzaju pomiarach było wskazane roszerzenie granic ciśnień i zastosowanie w tym celu jednocześnie dwóch metod bezwzględnych pomiarów tonometrycznych.

A. Zmaczyński i M. Moser podjęli się przeprowadzenia tych badań w Niemieckim Biurze Fizyko-Technicznym (PTR) [18]) dla obszaru ciśnień od 300 do 2000 mm Hg. W tym celu dwa całkiem różne przyrządy były dołączone do wspólnego manostatu i manometru różnicowego.

Przyrząd A. Zmaczyńskiego składał się z dwóch różnicowych ebuliometrów o wymiarach znormalizowanych [10]); H. Moser użył statycznej metody, opracowanej przez siebie [19]). Przyrządy obu eksperymentatorów tworzyły więc wspólnie z manostatem i manometrem różnicowym układ zamknięty. Zmaczyński mierzył za pomocą swych przyrządów ebuliometrycznych jednocześnie temperaturę wrzenia oraz temperaturę kondensacji wody pod ciśnieniami każdorazowo ustalonymi w układzie. Moser zaś oznaczał temperaturę, w której ciśnienie ustalające się wewnątrz jego przyrządu było równe ciśnieniu panującemu w termostacie oraz w innych częściach wspomnianego wyżej układu zamkniętego.

Jest rzeczą oczywistą, że temperatury oznaczane każdorazowo przez obu badaczy powinny były równać się sobie. W istocie osiągnięto zadawalającą zgodność pomiarów w granicach ciśnień od 300 do 2000 mm Hg [18]).

Należy podkreślić, że był to pierwszy przypadek, gdy dwie różne metody bezwzględne zostały zastosowane do zbadania własności fizyko-chemicznej substancji obranej za wzorzec podstawowy. Dzięki urządzeniu tylko co opisanemu każdy punkt krzywej (p, t) mógł być sprawdzony za pomocą dwóch niezależnych od siebie i różnych metod pomiaru.

Biorąc pod uwagę całkowitą zgodność oraz wyjątkową dokładność pomiarów opisaną w cytowanych wyżej pracach, Komisja Danych Fizyko-Chemicznych przyjęła wodę jako wzorzec podstawowy w badaniach ebuliometrycznych i tonometrycznych, oraz powzięła uchwałę, aby ogłosić drukiem instrukcję, w jaki sposób ma być używany wzorzec w zastosowaniu praktycznym.

VII. Własności fizyko-chemiczne wzorców.

W związku z praktycznym zastosowaniem wzorców fizyko-chemicznych do pomiarów porównawczych powstaje zagadnienie dokonania najlepszego wyboru substancji mających służyć za wzorce. Oczywiście byłoby pożądane ograniczenie do minimum liczby wzorców tak, aby jedna i ta sa-

ma substancja służyć mogła za wzorzec do wykonywania kilku rodzajów pomiarów. Nie jest rzeczą łatwą przyjęcie tej zasady bez jednoczesnego brania pod uwagę innych względów. Może się bowiem zdarzyć, że pewne substancje mogą służyć za wzorce dla jednych pomiarów, ale są nieodpowiednie dla innych. Poza tym stopień czystości substancji wzorcowej bywa wystarczający dla jednej grupy pomiarów, ale nim nie jest dla innej. Np. zwykła destylowana woda jest dostatecznie czysta dla prowadzenia badań ebuliometrycznych i tonometrycznych, ale nie jest odpowiednia dla pomiarów przewodnictwa elektrycznego itd.

Niezależnie od tego, metody otrzymywania i oczyszczania substancji zdatnych, aby stać się wzorcami, wymagają dalszych szczegółowych badań. Specjalnych badań wymaga również zagadnienie oznaczania stopnia czystości tych substancji. Metody oznaczania zawartości zanieczyszczeń powinny być opracowane szczegółowo, gdy w grę wchodzi sprawa poznania czystości substancji mających zostać wzorcami fizyko-chemicznymi. Między innymi powinny być przeprowadzone badania nad wytrzymałością tych substancji na działanie temperatury i tlenu.

Zagadnieniem tym zajęto się dopiero w czasach ostatnich. Odnośne badania wykonano dotychczas wyłącznie dla substancji ciekłych [21]). Ogólne rozwiązanie całości zagadnienia wymaga szeregu systematycznych badań przeprowadzonych przez znaczną liczbę badaczy. Chodzi tu o zapewnienie, że dobór wzorców zostanie dokonany w sposób właściwy i że zostaną obrane substancje, które się nadają do tego najlepiej.

IX. Dokładność pomiarów fizyko-chemicznych bezwzględnych i porównawczych.

Dokładność różnych pomiarów bezwzględnych i porównawczych zależy w znacznym stopniu od warunków wykonywania doświadczeń. Ogólnie można powiedzieć, że jest łatwiej osiągnąć wysoką dokładność w pomiarze porównawczym, aniżeli wyznaczyć bezwzględną wartość własności fizycznej, np. dla wzorca podstawowego. Z tego wynika, że dokładność pomiarów porównawczych może być często wyższa, aniżeli dokładność pomiarów bezwzględnych. Można więc stąd wywnioskować, że pożądana jednorodność pomiarów fizyko-chemicznych może być osiągnięta przez znaczne zredukowanie liczby wykonywanych pomiarów bezwzględnych, zwłaszcza, gdy są one prowadzone w warunkach do tego niedostosowanych.

Z drugiej strony jest oczywiste, że każde bardziej dokładne oznaczenie jakiejś stałej charakteryzującej wzorzec podstawowy powodować będzie konieczność przeliczenia wyników otrzymanych dawniej celem uzgodnienia liczb dawniej ogłoszonych z nową wartością przyjętą dla

wzorca. Dlatego też powinna być przyjęta zasada, aby w każdej publikacji, zawierającej dane otrzymane za pomocą pomiarów porównawczych, podawane były wszystkie szczegóły, któreby umożliwiały każde takie przeliczenie.

Na zakończenie czuję się w obowiązku wyrazić mą wdzięczność Drowi E. R. Smithowi, członkowi Międzynarodowej Komisji Danych Fizyko-Chemicznych za jego cenne uwagi, oraz za pomoc w sierpniu roku 1940, gdy wniosek ten był z nim dyskutowany.

PRZYPISY

1) W. Świętosławski, Méthodes des mesures qui garantissent l'homogénéité des données physico-chimiques. Compt. rend. de la XIe Conférence de l'Union Intern. de Chimie, Madrid (1934), and the reports presented to the Committee on Physico-Chemical Data at the XII-th Conference at Lucerne (1936); (a) Définition des mesures physico-chimiques absolues et comparatives; (b) Etablissement d'un étalon primaire pour les recherches ébulliométriques et tonométriques; (c) Propriétés physico-chimiques des étalons ébulliométriques secondaires; 2) First Report of the Standing Committee on Thermochemistry of the Inter. Union of Chemistry (1934); 3) W. Świętosławski and M. Popow. J. Russ. Phys. Chem. Soc. **46**, 935 (1914)); 4) Jaeger and Steinwehr, Ber. deut. Physik. Ges. **5**. 50 (1906); 5) Comp. rend. de la III Confer. de l'Union Intern. de Chimie, Lyon (1922); 6) Compt. rend. de la XII Confer. de l'Union Inter. de Chimie, Lucerne (1936); 7) W. Świętosławski, J. chim. phys. **27**, 496 (1930); 8) Compt. rend. de la XIII Confér. de l'Union Inter. de Chimie, Rome (1938); 9) W. Świętosławski, „Ebulliometry", Chemical Publishing Co., New York, N. Y., 1937, pp. 29, 30, 31, 37; 10) W. Świętosławski, Bull. intern. acad. polon. sci. **A, 1930**, 504; Compt. rend. **192**, 1457 (1931); „Ebulliometry", p. 37; 11) W. Świętosławski, „Ebulliometry", pp. 3, 4, 36; 12) W. Świętosławski, „Ebulliometry", pp. 38, 39, 40. A. Zmaczyński, J. chim. phys. **27**, 503 (1930); Roczniki Chem. **11**. 449 (1931); Trabajos del IX Congressod Inter. de Quimica Pura y Aplicada, II Quimico-Fisica (1934); 13) M. Wojciechowski, J. Research NBS **17**. 453 (1936) RP 921; **19**, 347 (1937) RP 1029; 14) W. Świętosławski, J. Phys. Chem. 37, 1169 (1934); „Ebulliometry" p. 37; 15) E. R. Smith and M. Wojciechowski: Proposal presented to the Conference of the International Union of Chemistry at Rome (1938); Bull. intern. acad. polon. sci. **A, 1936**, p. 123; 16) W. Świętosławski, „Ebulliometry", pp. 31, 32; 17) A. Zmaczyński and A. Bonhoure. Compt. rend. **189**, 1069 (1929); J. phys. **1**, 285 (1930); N. S. Osborne, C. H. Mayer, J. Research NSB **13**, 1 (1934) RP 691; L. B. Smith, F. G. Keys, and H. T. Gerry, Proc. Acad. Sci., **69**, 137 (1934); J. A. Beattie B. F. Blaisdell, Proc. Am. Acad. Arts Sci. **71**, 361 (1937); **18)** A. Zmaczyński and H. Moser, Physik. Z. **40** 221 (1939); 19) H. Moser, Ann. Phys. (5) **14**, 720 (1932); 20) W. Świętosławski, „Ebulliometry", pp. 74—80; J. Timmermans and L. Gillo, Roczniki Chem. **18**, 812 (1938).

W. ŚWIĘTOSŁAWSKI

Członek i były przewodniczący Międzynarodowej Komisji Termochemicznej.

WNIOSEK W SPRAWIE OZNACZANIA WARTOŚCI CIEPLNEJ TYPÓW KALORYMETRÓW ZA POMOCĄ METODY PORÓWNAWCZEJ *).

W narodowych i międzynarodowych biurach pomiarowych cechowanie układów kalorymetrycznych, używanych następnie do oznaczania ciepła spalania kwasu benzoesowego lub wodoru wykonane jest za pomocą metody wprowadzania określonej ilości energii elektrycznej wyrażanej w międzynarodowych joulach. W pomiarach takich posługują się często tzw. „metodą substytucji" (porówn. str. 433—436 pracy R o s s i n i e g o i D e m i n g a [1]), która polega na bezpośrednim porównywaniu poszukiwanej ilości energii z tą, jaką się zużywa do ogrzania znanego układu kalorymetrycznego podczas ogrzewania go o tę samą ilość stopni i w tych samych granicach temperatur. W ten sposób eliminuje się błędy związane z niedokładnością odczytań termometrycznych oraz poprawek kalorymetrycznych. Podobne postępowanie jest wskazane również w innych przypadkach, gdy pracownia rozporządza środkami potrzebnymi do dokładnego zmierzenia wartości cieplnej układu kalorymetrycznego przez wprowadzenie do układów kalorymetrycznych dokładnie oznaczanych ilości energii elektrycznej.

W pracowniach, które nie posiadają należytego upasażenia aparaturowego do oznaczania z wystarczającą dokładnością ilości wprowadzanej energii elektrycznej, można przewidzieć trzy przypadki oznaczania wartości cieplnej układów kalorymetrycznych:

1) Gdy reakcja zachodzi w bombie kalorymetrycznej i polega na spalania substancji w tlenie, cechowanie kalorymetru powinno być oznaczane przez spalanie kwasu benzoesowego w warunkach ściśle ustalonych i uznanych za wzorcowe. Należy wówczas korzystać z zaleceń przyjętych przez Międzynarodową Komisję Termochemiczną [2]).

2) Gdy się prowadzi reakcję spalania gazu w naczyniu, w którym utrzymywane jest ciśnienie atmosferyczne, oraz gdy podczas reakcji tworzy się płomień lub też nie tworzy, cechowanie układu kalorymetrycznego powinno być wykonywane według zaleceń zatwierdzonych przez Międzynarodową Unię Chemiczną za pomocą spalania wodoru w tlenie [2]).

---

*) Wniosek przyjęty przez Międzynarodową Komisję Termochemiczną i zatwierdzony przez ogólne Zgromadzenie Międzynarodowej Unii Chemicznej na Konferencji w Londynie, odbytej pomiędzy 17-tym a 23-cim lipca 1948.

3) W przypadku, gdy żaden z wymienionych sposobów cechowania układu kalorymetrycznego nie może być użyty, a więc gdy nie można posługiwać się metodą substytucji lub spalania wzorców termochemicznych, Międzynarodowa Komisja Termochemiczna nie sformułowała dotychczas żadnych zaleceń.

W niniejszym wniosku zaleca się sposób postępowania w przypadku, gdy trzeba oznaczyć stałą układu kalorymetrycznego metodą pomiaru porównawczego, ale gdy żadnej z wyżej wspomnianych metod zastosować nie można.

Metoda ta polega na użyciu dwóch kalorymetrów umieszczonych jeden przy drugim [3] oraz dwóch ogrzewaczy elektrycznych, przez które płynie ten sam prąd. Aby wycechować dany układ kalorymetryczny należy oznaczyć stosunek pomiędzy oporami R_1/R_2 oraz porównać bezpośrednio dwa przyrosty temperatur Δt_1 i Δt_2. Aby obliczyć poszukiwaną wartość cieplną układu kalorymetrycznego, posługujemy się równaniem:

$$K_2 = \frac{K_1 \Delta t_1 R_2}{\Delta t_2 R_1}$$

W równaniu tym K_1 oznacza wartość cieplną układu kalorymetrycznego napełnionego wodą, K_2 zaś jest poszukiwaną wartością.

Z poprzednich rozważań wynika, że K_1 jest jedyną wartością, która powinna być wyznaczona w bezwzględnych jednostkach miar. Obliczamy ją z równania:

$$K_1 = m_w c_w + \Sigma mc,$$

w którym m_w jest to masa wody, c_w oznacza ciepło właściwe wody, mc — ilość ciepła potrzebna do ogrzania o jeden stopień pozostałych części układu kalorymetrycznego, a więc ścianek naczynia, mieszadła elektrycznego, ogrzewacza, szkła i rtęci, o ile użyty został termometr rtęciowy, lub innych materiałów, z których zbudowany był oporowy termometr elektryczny.

Jest rzeczą ważną, aby do minimum zmniejszyć błąd wynikający z niedostatecznie dokładnego oznaczenia wartości mc. W tym celu należy posługiwać się kalorymetrem i mieszadłem zrobionym z materiału, którego ciepło właściwe jest dokładnie poznane. Błąd może być znacznie zmniejszony przez zmniejszenie wartości stosunku:

$$\Sigma mc / m_w c_w.$$

Wskazane jest również, aby prowadzić pomiar stałej kalorymetru w takich warunkach, aby w obu kalorymetrach otrzymać jednakowe lub prawie jednakowe przyrosty temperatury. Taki sposób prowadzenia pomiaru zwiększa dokładność przez eliminowanie poprawki na wartości stopni obu termometrów.

Stosując wyżej opisaną metodę cechowania kalorymetru, otrzymuje się stałą kalorymetru w odniesieniu do zawartości cieplnej pewnej ilości wody ogrzewanej w oznaczonym przedziale temperatur. Celem przeliczenia tych danych poleca się posługiwanie się danymi ciepła właściwego wody, z podanymi w publikacji Osborne'a, Stimsona i Ginnings'a [1]). Odnośne dane wyrażone w międzynarodowych joulach przytoczone są w załączonej tablicy. W ten sposób badacz może wyrazić również swoje liczby w tych samych jednostkach miary. O ile było by pożądane wyrazić te dane w kaloriach, należy użyć współczynnika $^1/_{1833}$, poleconego przez Międzynarodową Komisję Termochemiczną [2]). Współczynnik ten jest zwykle

Tablica

Ciepło właściwe wody pozbawionej powietrza*).

Temperatura °C	Ciepło właściwe $(C)_{p=1\ atm.}$ międzyn. j/g st. C	Entalpia $(H)_{p=1\ atm.}$ międzyn. j/g	Temperatura °C	Ciepło właściwe $(C)_{p=1\ atm.}$ międzyn. j/g st. C	Entalpia $(H)_{p=1\ atm.}$ międzyn. j/g
0	4.2169	.1025	21	1805	88.1611
1	2133	4.3176	22	1800	92.3413
2	2099	8.5292	23	1796	96.5211
3	2069	12.7376	24	1792	100.7005
4	2040	16.9430	25	1788	104.8794
5	2014	21.1458	26	1785	109.0581
6	1991	25.3460	27	1783	113.2365
7	1969	29.5440	28	1780	117.4146
8	1949	33.7398	29	1779	121.5926
9	1931	37.9338	30	1777	125.7703
10	1914	42.1261	31	1776	129.9480
11	1899	46.3167	32	1775	134.1256
12	1885	50.5059	33	1775	138.3030
13	1872	54.6937	34	1774	142.4805
14	1861	58.8804	35	1774	146.6579
15	1850	63.0659	36	1775	150.8354
16	1841	67.2504	37	1775	155.0129
17	1832	71.4341	38	1776	159.1904
18	1824	75.6169	39	1777	163.3681
19	1817	79.7989	40	1778	167.5458
20	1811	83.9803			

*) Powyższa tablica dana mi była przez nieżyjącego już dziś Dra N. S. Osborne'a podczas bytności mojej w Narodowym Biurze Wzorców w Waszyngtonie. Wyraziłem mu wówczas serdeczne podziękowanie za jego pomoc i uprzejmość.

używany w Stanach Zjednoczonych celem przeliczenia międzynarodowych joulów na kalorie [5]). Liczby przytoczone w tablicy odnoszą się do wody pozbawionej powietrza. Jednakże wartości nie różnią się praktycznie od wartości ciepła właściwego wody nasyconej powietrzem, różnica bowiem nie przekracza jednej części na 100.000 (porówn. Laby i Hescus Proc. Phys. Soc. 47, 1003 (1935).

Zaleca się badaczom, aby, ogłaszając wyniki swych pomiarów, podawali dokładnie granice temperatur ogrzewania wody, stosowane w ich doświadczeniach. W ten sposób bowiem ich pomiary mogłyby być w przyszłości przeliczone, gdyby się okazało, że zostały poznane bardziej dokładne pomiary ciepła właściwego wody.

Zaleca się również używanie do pomiarów wody, którą się posługują w pomiarach przewodnictwa elektrolitycznego. Zmiany spowodowane przez destylację zawartości izotopów wodoru i tlenu są za małe, aby mogły spowodować zmiany w cieple właściwym oczyszczonej wody.

Czuję się w miłym obowiązku wyrażenia swej wdzięczności Drowi F. D. Rossiniemu, członkowi i świeżo wybranemu przewodniczącemu Międzynarodowej Komisji Termochemicznej za jego cenne uwagi i za pomoc udzieloną, gdy wniosek ten był opracowywany z nim w sierpniu 1940 r.

PRZYPISY

1) F. D. Rossini and W. E. Deming, J. Wash. Acad. Sci. 29; 416—441 (1939); 2) Premier Rapport de la Commision Permanente de Thermochemie de l'Union Internationale de Chimie, Paris (1934); 3) W. Świętosławski, „Thermochemie", Vol. VII, Ostwald-Drucker Handbuch der Allgemeinen Chemie, p. 12. Akademische Verlag Gessellschaft M.B.H., Leipzig (1928); 4) N. S. Osborne, H. F. Stimson, and D. C. Ginnings, J. Research NBS 23, 197—260 (1939) RP 1228; 5) F. D. Rossini, Chem. Rev. 27 (August) 1940.

W. ŚWIĘTOSŁAWSKI

UWAGI DOTYCZĄCE PRZEPROWADZENIA UZUPEŁNIAJĄCYCH PRAC METROLOGICZNYCH *)

1. Wprowadzenie wtórnych wzorców ebuliometrycznych i tonometrycznych.

W trzecim wydaniu mych „Pomiarów ebuliometrycznych" (§§ 42, 44, 112, 118, 119, 120) rozpatrzone zostało zagadnienie wprowadzenia wtórnych wzorców ebuliometrycznych i tonometrycznych. Wydaje się, że bromobenzen, aceton i bromek etylu nie mogą wchodzić w rachubę, gdyż są trudne do oczyszczenia. Należy więc przystąpić do zbadania innych substancji. Czterochlorek węgla powinien być wzięty pod uwagę, gdyż może być otrzymany bez trudności w stanie czystym. Należy zbadać możliwości posługiwania się w pewnych badaniach ebuliometrycznych i tonometrycznych azeotropami trójskładnikowymi zawierającymi wodę (l. c. rozdział XVII).

2. Oznaczenie stopnia czystości według metody opisanej w § 69 „Pomiarów Ebuliometrycznych".

Było by niezbędne zbadanie własności czterochlorku węgla, benzenu i dwusiarczku węgla po oczyszczeniu ich za pomocą adsorbcji selektywnej (krzemionka aktywowana i inne adsorbenty). Poznanie własności azeotropów dwuskładnikowych otrzymanych przez zmieszanie odpowiednich ilości dwóch oczyszczonych składników zasługuje na szczególną uwagę (l. c. § 121).

3. Metoda badania czystości substancji za pomocą pomiarów tonometrycznych.

Wpływ poszczególnych zanieczyszczeń na zmianę współczynnika dt/dp, powinien być wzięty pod uwagę podczas oznaczania stopnia czystości substancji (l. c. § 57).

---

*) Program tych badań został przyjęty przez prof. J. Timmermansa, który przystępuje do utworzenia Działu Metrologicznego przy Biurze Wzorców Fizyko-Chemicznych w Brukseli, a następnie został zatwierdzony przez połączone trzy Komisje: Stałych Fizyko-chemicznych Międzynarodowej Rady Badań, oraz Danych Fizyko-chemicznych i Biura Wzorców Fizyko-chemicznych Międzynarodowej Unii Chemicznej w lipcu 1947 r. w Londynie.

4. Zastosowanie metody ebuliometrycznej do oznaczania ciężarów cząsteczkowych.

Powinny być przeprowadzone systematyczne badania nad zastosowaniem metody pomiarów porównawczych z użyciem substancji wzorcowych do oznaczania ciężarów cząsteczkowych substancji. W rozdziale II tomu I pracy zbiorowej „Physical Methods of Organic Chemistry" (wydanej pod redakcją A. Weissbergera, Interscience Publishers, New York, 1945) zagadnienie to zostało przedyskutowane.

Ustalenie podstawowych i wtórnych wzorców w densymetrii i refraktometrii.

1. Należałoby przygotować wniosek w sprawie wprowadzenia wzorców do oznaczania gęstości. Wydaje się, że woda mogłaby służyć jako wzorzec podstawowy zarówno dla pomiarów gęstości, jak też współczynnika załamania światła. Jeżeli chodzi o pomiary refraktometryczne, to posługiwanie się metodą porównawczą było zaproponowane przez M. B a u e r a („Physical Methods of Organic Chemistry" str. 665). W związku z tą kwestią powstaje zagadnienie, jak ma się postępować, aby oznaczać gęstość i współczynnik załamania światła cieczy organicznych pozbawionych wilgoci i odgazowanych. Jest bowiem rzeczą znaną, że rozpuszczalność powietrza w substancjach organicznych jest często znacznie większa, aniżeli w wodzie. Dlatego też obserwuje się pewne różnice zarówno w wartościach gęstości, jak też współczynnika refrakcji w zależności od tego, czy ciecz została odgazowana, czy też nasycona lub częściowo nasycona powietrzem (bez CO_2). Było by wskazane zbadanie prostej metody posługiwania się próbkami substancji odwodnionych i odgazowanych.

2. Autor niniejszej notatki zaproponował, aby posługiwać się refraktometrami posiadającymi dwa naczyńka umieszczone obok siebie na tym samym pryzmacie tak, aby można było bezpośrednio porównywać współczynniki załamania światła substancji badanej oraz wzorcowej. Wytwórcy przyrządów refraktometrycznych są zdania, że refraktometr taki możnaby było skonstruować.

3. Było by pożądane, aby Dział metrologiczny Biura Wzorców Fizyko-chemicznych w Brukseli przeprowadził badania celem znalezienia substancji odpowiednich jako wzorców wtórnych refraktometrycznych.

Punkty stałe na skali termometrycznej.

Autor tej notatki ma nadzieję ogłosić drukiem metodę posługiwania się kriometrami opisanymi w J. Phys. Chem., 47 190 (1943) dla reprodukowania stałych punktów w termometrii. W tym celu można się posługiwać eutektykami utworzonymi z dwóch, trzech i większej ilości składników. Punkty te mogą być reprodukowane z dokładnością ± 0,002° C. Należałoby przeprowadzić badania uzupełniające w obszarze od 0° do — 15° C., lub nawet poniżej —15°. Cechowanie termometrów za pomocą tej metody jest łatwe i dogodne.

W. ŚWIĘTOSŁAWSKI i J. TIMMERMANS.

ZALETY METODY POMIARÓW PORÓWNAWCZYCH *).

Dotychczas nie było podręczników, w których by można było znaleźć wytłumaczenie korzyści osiąganych przez stosowanie metody pomiarów porównawczych. Metoda ta polega na bezpośrednim porównaniu w identycznych warunkach doświadczenia oznaczanej własności fizycznej lub fizyko-chemicznej substancji badanej z własnością substancji wzorcowej. Metoda ta posiada szereg zalet, umożliwia bowiem: 1) eliminowanie szeregu poprawek; 2) użycie dowolnej skali przyrządów pomiarowych; 3) poprawianie liczb uzyskanych dawniej, gdy ulegnie zmianie stała charakteryzująca użyty wzorzec.

Ze względu na te zalety metody pomiarów porównawczych, było by rzeczą pożądaną, aby autorowie podręczników zawierających opisy techniki pomiarów fizycznych i fizyko-chemicznych, poświęcali specjalny rozdział opisowi metodyki pomiarów bezwzględnych i porównawczych z podaniem wytłumaczenia zalet pomiarów porównawczych.

*) Apel do autorów podręczników przyjęty został przez połączone komisje: Stałych Fizyko-chemicznych Międzynarodowej Rady Badań, oraz Danych Fizyko-chemicznych i Biura Wzorców Fizyko-chemicznych Międzynarodowej Unii Chemicznej, obradujące w lipcu 1947 r. w Londynie.

SPRAWOZDANIA Z POSIEDZEŃ POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO.

I.

SPRAWOZDANIA Z WALNYCH ZGROMADZEŃ TOWARZYSTWA.

27 (2-e po wojnie) Walne Zgromadzenie P. T. Ch.

dnia 27 czerwca 1947 r.

1) W zastępstwie chorego wiceprezesa prof. Zawadzkiego zebranie zagaił prof. Lampe. Odczytany został list prof. Joszta, prezesa Towarzyrzystwa, tłumaczący niemożność przybycia na zebranie.

Prof. Lampe zawiadomił zebranych, że punkt porządku obrad „zmiany statutu" zostanie pominięty, ponieważ projektowane przez Zarząd Główny zmiany dadzą przeprowadzić się w ramach obecnego statutu.

Prof. Lampe zakomunikował następnie, że w roku bież. minął jubileusz 50-lecia pracy pedagogicznej prof. Miłobędzkiego. Zebrani uczcili jubileusz powstaniem i oklaskami.

2) Na wniosek prof. Lampego zebranie powołało na przewodniczącego prof. Trzebiatowskiego, na sekretarzy docentów Macierewicza i Tomassi'ego.

3) Prof. Świętosławski wygłosił odczyt pt.: „Zagadnienie tiomocznika, jego przekształceń i produktów rozkładu".

4) Odczytano i przyjęto protokół z poprzedniego Walnego Zgromadzenia, odbytego 19 czerwca 1946 r.

5) W imieniu Zarządu Głównego sprawozdanie z działalności złożyli dr Błaszkowska jako sekretarz i prof. Kemula jako skarbnik. Dr Błaszkowska podała poza tym do wiadomości, że Zarząd planuje wzmożenie działalności Towarzystwa, w związku z czym zwołane zostanie specjalne Walne Zgromadzenie.

Prof. Kemula przedstawił preliminarz dochodów na rok przyszły.

6) Prof. Dorabialska złożyła sprawozdanie w imieniu Komitetu Redakcyjnego „Roczników Chemii", zawiadamiając, że tymczasem będą się one ukazywały jako kwartalnik. W przygotowaniu zeszyt potrójny. Przyjmowane będą też prace szczątkowe zmarłych i żyjących autorów oraz zorganizowany zostanie dział referatowy.

7) Dr Chorążyna przedstawiła sprawozdanie Komisji Kontrolującej, stawiając wniosek o udzielenie Zarządowi absolutorium i wyrażenia podziękowania za pracę.

8) Wniosek został przez zebranych przyjęty jednomyślnie.

Uchwalono wnioski: prof. Kemuli — o specjalne podziękowanie Komitetowi Redakcyjnemu za włożoną pracę, dr Chorążyny — o przesłanie prof. Zawadzkiemu, wiceprezesowi Towarzystwa podziękowania za pracę dla Towarzystwa w okresie rekonwalescencji.

9) Na miejsce ustępujących w r. 1947 członków Zarządu, w głosowaniu tajnym powołano: na prezesa — prof. E. Suchardę, na wiceprezesa — prof. O. Achmatowicza, na członków Zarządu: prof. A. Basińskiego, prof. B. Kamieńskiego, doc. Z. Macierewicza, prof. J. Suszkę, doc. W. Tomassiego i prof. T. Urbańskiego.

10) Zgłoszono i przyjęto wniosek Zarządu Głównego o przesłanie inż. S o m m e r o w i, wieloletniemu zasłużonemu członkowi Zarządu, życzeń powrotu do zdrowia.

Prof. B a s i ń s k i zgłosił imieniem Okręgu Pomorskiego dezyderat w sprawie rozszerzenia zakresu otrzymywanych przez członków Towarzystwa polskich czasopism chemicznych.

Prof. D o r a b i a l s k a postawiła dwa wnioski, przyjęte jednomyślnie, o utrzymaniu na nadchodzący rok składek członkowskich na dotychczasowej wysokości (360.— zł. rocznie) oraz ustalenia wpisowego na kwotę 50.— zł.

Prof. D o r a b i a l s k a zgłosiła dezyderat w sprawie zwołania zjazdu lub konferencji chemików polskich. Temat ten przedyskutowano.

Doc. M a c i e r e w i c z poinformował zebranych o opracowaniu przez Zakład Chemii Organicznej U. W. rękopisu „Zarysu Chemii Ogólnej" dr L e ś k i e w i c z a, zamordowanego w okresie Powstania Warszawskiego i wydania go przez Instytut Lekarski bez umożliwienia korekt, z wielką liczbą błędów. Po interwencji nakład, częściowo rozprzedany, został wycofany.

II.

SPRAWOZDANIA Z POSIEDZEŃ ZARZĄDU GŁÓWNEGO P. T. CH.

Posiedzenie 284 (3), dn. 8 września 1946 r. Obecnych 8 osób. Przewodniczył prof. J o s z t. Prof. A c h m a t o w i c z złożył sprawozdanie ze swej delegacji na Radę Unii Chemicznej w Londynie. Jako delegatów do Polskiego Chemicznego Komitetu Narodowego wybrano jednomyślnie: prof. Z a w a d z k i e g o, A c h m a t o w i c z a i S u s z k ę. Omówiono sprawę zwołania Komisji Porozumiewawczej złożonej z czterech delegatów P. T. CH., dwóch przedstawicieli przemysłu i dwóch delegatów Związku Inżynierów i Tenchników Przemysłu Chemicznego w Polsce, mającej się zająć uregulowaniem sprawy wydawnictw chemicznych w Polsce.

Posiedzenie 285 (4), dn. 13 listopada 1946 r. Obecnych 7 osób. Przewodniczył prof. K e m u l a.

Prof. Ś w i ę t o s ł a w s k i podał treść swego listu do Akademii Umiejętności w sprawie Unii Chemicznej.

Do Komisji Porozumiewawczej w sprawach wydawnictw czasopism chemicznych w Polsce wybrano: prof. Z a w a d z k i e g o, prof. M i ł o b ę d z k i e g o, prof. D o r a b i a l s k ą i prof. Ś w i d e r k a.

Postanowiono zwrócić się do Centralnego Zarządu Przemysłu Chemicznego, oraz innych Centralnych Zarządów Zjednoczeń o subwencje.

Rozpatrywano treść listu do Redakcji czasopisma „Mechanik" w sprawie projektowanego wydawnictwa „Polska Encyklopedia Chemii Technicznej". Uproszono prof. Ś w i d e r k a o zajęcie się tą sprawą przez zasięgnięcie inormacji w N. O. T.

Omawiając sprawy finansowe, postanowiono przedłożyć Ministerstwu Oświaty wyrachowanie się z dotychczasowej subwencji zł. 60.000.— oraz zwrócić się o dalsze subwencje.

Wysłuchano zreferowaną przez prof. K e m u l ę treść listu zawierającego zaproszenia na uroczystość 100-lecia Brytyjskiego Towarzystwa Chemicznego.

Na członków nadzwyczajnych zostali przyjęci:

1684. S z u c h n i k A n d r z e j, mgr, Warszawa, Czerniaków, Okrężna 97 m. 8

1685. S c h m i d t K o n r a d, abs., Warszawa, Trębacka 4 m. 22.

1686. Minczewski Jerzy, inż., Warszawa, Genewska 40 m. 2.
1687. Kwiatkowski Kazimierz, inż.-elektr., mgr chem., Warszawa—Mokotów, Krasickiego 29.
1688. Kulesza Janusz, dr, Warszawa, Polna 24 m. 9.
1689. Krukowska Barbara, inż., Warszawa, Marszałkowska 66 m. 6.
1690. Kawecki Wiesław, inż., Warszawa, Cieszkowskiego 1/3 m. 5.
1691. Grochowski Jerzy, abs., Warszawa, Domki Fińskie przy ul. Wawelskiej VIII.
1692. Grajnert Kazimierz, abs., Warszawa, Gdańska 13.
1693. Brożek Stefania M., abs., Warszawa, Wawelska 17.
1694. Bojarska Kalina, inż., Warszawa, Żulińskiego 7, m. 5.
1695. Byczkowski Stanisław, mgr farm., Gdańsk-Wrzeszcz, Piękna 11a m. 1.
1696. Flisiuk Antoni, stud., Gdańsk-Wrzeszcz, Brzozowa 3a, m. 6.
1697. Głębicki Tadeusz, stud., Gdańsk-Wrzeszcz, Szymanowskiego 45.
1698. Golla Jerzy, stud., Gdańsk, Biskupia 23a.
1699. Kardos Zygmunt, stud., Gdynia, Starowiejska 3, m. 2.
1700. Lassota Zbigniew, stud., Gdańsk-Wrzeszcz, Stefana Batorego 8.
1701. Mastalerz Roman, stud., Oliwa, Derdowskiego 8.
1702. Petrusewicz Władysław, inż. Gdańsk, Wałowa 17, m. 3.
1703. Sobolewska-Lassota Zofia, stud., Gdańsk-Wrzeszcz, Stefana Batorego 8.
1704. Stankiewicz Witold, stud., Gdańsk-Wrzeszcz, Wiązowa 4, m. 1.
1705. Weideman Henryk, stud., Gdańsk-Wrzeszcz, Podleśna 25.
1706. Zimnowoda Celina, abs., Wrocław, Gierymskiego 65.
1707. Lederbaum Józef, inż., Brzeg Dolny woj. Dolnośląskie, pow. Wołów.
1708. Wojciechowska Jadwiga, dr, Wrocław, Triescu 46, m. 5.
1709. Śliwa Alfred, abs., Wrocław, Promień 21, m. 1.
1710. Skrowaczewska Zofia, inż., Wrocław, Smoluchowskigo 16, m. 10.
1711. Ratyńska Feliksa, mgr, Wrocław-Kowale, Fabryka Sztucznego Jedwabiu.
1712. Baran Władysław, stud., Wrocław, Matejki 6.
1713. Horawski Marian, mgr, Wrocław-Oporów, Al. Piastów 21.
1714. Jurszewicz Ludmiła, abs., Wrocław-Kowale, Fka Sztucznego Jedwabiu.
1715. Kuczyński Leonard, inż., Wrocław, Ciołka Witeliona 9.
1716. Anasiewicz Józef, stud., Lublin, Hipoteczna 5 m. 4.
1717. Bizanc Teresa, mgr, Lublin, 2 Maja 16 m. 5a.
1718. Gubarewski Leonidas, mgr, farm., Lublin, Lubartowska 7.
1719. Jacewicz Bolesław, mgr, Lublin, Konopnicka 7 m. 5.
1720. Kozdroj Helena, stud., Lublin, Wyszyńskiego 7 m. 5.
1721. Krzeczkowska Irena, dr, Lublin, Curie-Skłodowskiej 22, m. 2.
1722. Lewartowicz Eugeniusz, stud., Lublin, Pierackiego 7 m. 5.
1723. Podsiadłowski Czesław, mgr, Lublin, Czechowska 40c, m. 2.
1724. Rogowski Zbigniew, mgr, Lublin, Górna 7 m. 5.
1725. Sławiński Witold, dr, Lublin, Plac Litewski 5.
1726. Zienkiewicz Edward, mgr, Lublin, Dolna Panny Marii 26 m. 26.
1727. Chodkiewicz Władysław, stud., Toruń, Uniwersytet. Zakł. Chemii Nieorganicznej.

1728. Czerwińska Irena, mgr, Toruń, Konopnickiej 20 m. 3.
1729. Czerwiński Zenon, mgr, Toruń, Konopnickiej 20 m. 3.
1730. Cichosz Bolesław, techn. chem., Toruń, Szosa Lubicka 2 m. 18.
1731. Falkowski Aleksander, abs., Bydgoszcz, Szopena 8 m. 4.
1732. Grzelakowski Mieczysław, techn. chem., Bydgoszcz, Mazowiecka 17 m. 3.
1733. Hodbod Roman, abs., Bydgoszcz, Sienkiewicza 41 m. 6.
1734. Śliwiński Mikołaj, inż., Bydgoszcz, Kącik 4.
1735. Jaromczyk Jerzy, mgr, Toruń, Konopnickiej 20 m. 3.
1736. Jaworski Kazimierz, inż. techn. Cukrownia Chełmża.
1737. Kirpsza Michał, mgr, farm., Toruń, Apteka pod Orłem.
1738. Kosiński Wiesław, inż., Chełmża Cukrownia.
1739. Krupowicz Jan, abs., Toruń, Szosa Chełmińska 140 m. 7.
1740. Kremky Adam, inż., Toruń, Legionów 15.
1741. Kryszewski Marian, stud., Uniwersytet. Zakład Chemii Nieorgan.
1742. Liebert Wacław, dypl. W. S. H., Toruń, Koczowskiego 6 m. 7.
1743. Łopuszański Józef, mgr, Toruń, Bydgoska 10 m. 5.
1744. Madey Franciszek Leon, mgr farm., Toruń, Rynek Staromiejski 4.
1745. Piotrowski Teodor, inż., Toruń, Piekary 35.
1746. Sieniewicz Henryk, mgr, Bydgoszcz, Państw. Inst. Nauk Gosp. Wiejskiego.
1747. Tomaszewiczówna Zofia, mgr, Toruń, Mickiewicza 2 m. 4.
1748. Zdziarski Bogdan, techn. chem., Toruń, Grudziądzka 61.
1749. Zgierska-Łabińska Helena, abs., Bydgoszcz, Sienkiewicza 11 m. 1.

Posiedzenie 286 (5), dn. 6 lutego 1947 r. Obecnych 9 osób. Przewodniczył prof. Lampe.

Prof. Kemula zreferował sprawy finansowe: Ministerstwo Oświaty przyznało Towarzystwu subwencje na styczeń i luty 1947 r. w sumie zł. 100.000.— na wydawnictwo „Roczniki Chemii". Ustalono cenę pierwszego powojennego zeszytu Roczników Chemii dla nie członków w wysokości zł. 250.—. Uchwalono wypłacić redakcji Roczników Chemii redakcyjne 10%, oraz zwrot kosztów bieżących. Upoważniono prof. Miłobędzkiego do zwołania zjazdu autorów wydawnictwa „Chemia Ogólna", oraz wyjednania na ten cel pieniędzy z Ministerstwa Oświaty. Odczytano list Dziekana Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej w sprawie zamierzonego wydania przez Naczelną Organizację Techniczną szeregu książek fachowych; sprawę przekazano komisji: prof. Miłobędzki, prof. Dorabialska z prawem dokooptowania trzeciej osoby. W związku z mającym się odbyć w lipcu r. b. obchodem 100-lecia Brytyjskiego Towarzystwa Chemicznego postanowiono wysłać adres.

Na członków nadzwyczajnych zostali przyjęci:

1750. Zakrzewski Wacław, inż., Warszawa, Al. Jerozolimskie 95 m. 43.
1751. Malinowski Stanisław, inż., Warszawa, Wilcza 60 m. 14.
1752. Lindner Zofia, inż., Warszawa, Saska Kępa, Obrońców 11 m. 4.
1753. Kulesza Jan, mgr, Warszawa, Żywiecka 35.
1754. Górski Andrzej, stud., Warszawa, Wiśniowa 48 m. 7.
1755. Grębski Jan, inż., Warszawa, Grajewska 2 m. 42 (Praga).
1756. Gołębiowska-Maruszewska Wanda, inż., Warszawa, Nowogrodzka 12 m. 21.
1757. Fiodorow Kazimiera, inż., Warszawa, Żoliborz, Łączności 8.
1758. Ruciński Jerzy, inż., Zgierz, Juliusza 6.

1759. Żubrańska Walentyna, inż., Łódź, Moniuszki 5.
1760. Winczakiewicz Andrzej, inż., Łódź, Lipowa 48 m. 26.
1761. Tuszko Wojciech, stud., Łódź, Wólczańska 222 m. 4.
1762. Tomaszewski Jerzy, inż., Łódź, Więckowskiego 47 m. 10.
1763. Sempiński Józef Bogdan, inż., Łódź, Kilińskiego 82.
1764. Rzeszowska Helena, stud., Łódź, Radwańska 26.
1765. Pustelnik Czesław, inż., Łódź, Lipowa 48 m. 29.
1766. Nadziakiewicz Henryk, inż., Łódź, Moniuszki 5 m. 21.
1767. Koziorowski Bohdan, inż., Łódź, Gdańska 11 m. 26.
1768. Kotlewska Eleonora, mgr, Łódź, Gdańska 73 m. 2.
1769. Czarnecki Edward Mieczysław, inż., Łódź, Gdańska 11 m. 27.
1770. Cybulski Kazimierz, inż., Łódź, Sienkiewicza 55.
1771. Angerstein Halina, inż., Łódź, Kościuszki 93 m. 8.
1772. Antczak Tadeusz, inż., Łódź, Bandurskiego 27 m. 9.
1773. Dahlig Włodzimierz, inż., Warszawa, Lwowska 7 m. 9.

Posiedzenie 287 (6), dn. 27 maja 1947 r. Obecnych 6 osób. Przewodniczył prof. Lampe. Wybrano Komisję do zmian statutu w osobach: prof. Miłobędzki, doc. Polaczkowa, inż. Sommer. Na wniosek doc. Polaczkowej postanowiono ofiarować komplet Roczników Chemii Zakładowi Chemii Uniwersytetu i Politechniki Wrocławskiej. Prof. Miłobędzki zakomunikował o uzyskaniu zł. 40.000.— na Zjazd Autorów wydawnictwa „Chemia Współczesna". Przyjęto do wiadomości uruchomienie działu książek przyrodniczych w Bibliotece Polskiej w Paryżu.

Na członków nadzwyczajnych zostali przyjęci:

1774. Batkowski Tadeusz, inż., Wrocław, Łukasiewicza 10 m. 5.
1775. Baczyński Bronisław, abs., Wrocław, Sienkiewicza 45 m. 6.
1776. Budziszewski Aleksander, inż., Wrocław, Gierymskiego 75.
1777. Epsztejn Adam, mgr, Jelenia Góra, Wyczółkowskiego 24.
1778. Figas Jan, mgr, Nowa Sól nad Odrą, Szosa Berlińska 11 m. 13.
1779. Grossek-Groszkowski Michał, Wałbrzych, Lubelska 9a.
1780. Landau Wolf, inż., Wrocław, 8 Maja 70 m. 3.
1781. Nowowiejski Adam, inż., Wrocław, Parkowa 15.
1782. Nowowiejska Jadwiga, inż., Wrocław, Parkowa 15.
1783. Olszewski Henryk, inż., Wałbrzych, Kościuszki 1.
1784. Pieńczewski Witold, inż., Wrocław, Państw. Fabr. Superfosfatu.
1785. Szypowski Włodzimierz, inż., Wrocław, Smoluchowskiego 52, m. 4.
1786. Terczyńska Zofia, mgr, Jawor, Poniatowskiego 6.
1787. Ukrzyski Wincenty, inż., Gryfogóra, Partyzantów 15.
1788. Wrońska Maria, inż., Wrocław, Norwida 13 m. 1.
1789. Kamieński Aleksy, abs., Wrocław, ul. M. Curie-Skłodowskiej 49 m. 9.
1790. Adamczak Bogdan, inż., Ostrowite Rypińskie, Cukrownia.
1791. Budny Roman, techn. chem., Mątwy, pow. Inowrocław, Cukrownia.
1792. Danielewska Zofia, abs., Bydgoszcz, Barbary 3, firma „Alfa".
1793. Dobkowski Wacław, inż., Tuczno, Cukrownia.
1794. Dzięgielewski Józef, inż., Kruszwica, Cukrownia.
1795. Gorczyca Wanda, stud., Nakło nad Notecią, Cukrownia.
1796. Jankowski Zdzisław, mgr, Bydgoszcz, Al. 1 Maja 26 m. 3.
1797. Kuczyński Tadeusz, inż., Chełmża, Cukrownia.
1798. Kozłowski Teodor, techn. chem., Inowrocław, Gazownia.
1799. Madey Zofia, mgr farm., Toruń, Rynek Staromiejski 4.

1800. Ostaszewski Zygmunt, inż., Dobre pod Nieszawą, Cukrownia.
1801. Remiszewski Jerzy, inż., Bydgoszcz, Świętojańska 21 m. 12.
1802. Rumiński Maciej, inż., Nakło nad Notecią, Cukrownia.
1803. Schyllak Ryszard, mgr, Bydgoszcz, Weyssenhoffa 11.
1804. Słoniewski Stanisław, inż., Inowrocław, Fabryka Sody.

Posiedzenie 288 (7), dn. 22 maja 1947 r. Obecnych 9 osób. Przewodniczył prof. Miłobędzki. Prof Lampe podał do wiadomości treść odpowiedzi na ankietę Funduszu Kultury Narodowej, w której P. T. Ch. zwraca się o zasiłek w wysokości zł. 6.000.000.— na cele wydawnicze oraz pomocy zasłużonym pracownikom naukowym i zasiłki dla rodzin osieroconych. Na wniosek prof. Kemuli omówiono wytyczne dla preliminarza budżetowego, przeznaczonego do przesłania Ministerstwu Oświaty. Odczytano list prof. Joszta, w którym zawiadamia Zarząd, że z powodu choroby nie będzie obecny na Walnym Zgromadzeniu. W zastępstwie prof. Joszta podjął się wygłoszenia referatu prof. Świętosławski. Uchwalono ofiarować komplet Roczników Chemii Bibliotece Centralnej Zakładów Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. Ustalono cenę Roczników Chemii w wysokości zł. 1.000.— za rocznik.

Na członków nadzwyczajnych zostali przyjęci:

1805. Iwanowska Janina, mgr, Warszawa, Słoneczna 50 m. 31.
1806. Fijałkowski Czesław, techn., Warszawa, Łączności 8.
1807. Woliński Jerzy, stud., Anin, 27 Grudnia 13 m. 3.
1808. Pietras Stanisław, stud., Warszawa, Hoża 74 m. 15.
1809. Zawrzykraj Jerzy, aks., Kraków, Olszewskiego 2, II Zakł. Chemii.
1810. Wojciechowski Jerzy, mgr, Kraków, Ariańska 9 m. 7.
1811. Wajs Jan, abs., Kraków, Siemiradzkiego 23, m. 4.
1812. Wahn Wiesław, abs. Kraków, Bracka 8 m. 3.
1813. Sułko Stanisław, mgr, Kraków, Olszewskiego 2, II Zakł. Chemii.
1814. Smoliński Stefan, Kraków, Łazarza Boczna 10 m. 10.
1815. Skowrońska Barbara, mgr, Kraków, Długa 64 m. 7.
1816. Rzepa Tadeusz, abs., Kraków, Olszewskiego 2, II Zakł. Chemii.
1817. Gondorowicz Feliks, abs., Kraków, Olszewskiego 2, II Zakł. Chemii.
1818. Zimny Franciszek, techn. chem., Kraków, Bończowska 5 m. 18.
1819. Flaszen Juljusz, dr, Kraków, Zyblikiewicza 5 m. 7.
1820. Kaganowicz Izrael, Kraków, Augustiańska Boczna 1.
1821. Kleczkowski Andrzej, Kraków-Borek, Fałęcki, f-ma „Solvay".
1822. Łempicki Jerzy, Kraków-Borek, Fałęcki, f-ma „Solvay".
1823. Pigoń Krzysztof, Kraków, Garbarska 7a m. 1.
1824. Trześniowska Maria, mgr, Kraków, Św. Tomasza 20, f-ma „Wiernik".
1825. Urbańczyk Wincenty, Kraków-Borek Fałęcki, f-ma „Solvay".
1826. Zagałowa Izabella, Kraków, Augustiańska 29 m. 9.
1827. Held Kazimierz, abs., Bydgoszcz, Garbary 3, f-ma „Alfa".
1828. Hohendorf Eugeniusz, mgr, Bydgoszcz, Jastrzębia 28 m. 2.
1829. Pintowska Zofia, inż., Toruń, Żółkiewskiego 38 m. 2.
1830. Gramz Modest, mgr, Tomaszów Mazowiecki, P. F. J. S. N. 1.
1831. Kartuz Romana, mgr, Tomaszów Mazowiecki, Antoniego 12.
1832. Skrzynecka Natalia, inż., Tomaszów Mazow., Spalska 114 m. 8.
1833. Skrzynecki Jan, inż., Kraków, Spalska 114 m. 8.
1834. Sznajder Jerzy, mgr, Łódź, Senatorska 10 m. 1.
1835. Artyszewicz Borys, inż., Tomaszów Mazowiecki, Spalska 116.
1836. Borzęcki Eugeniusz, inż., Tomaszów Mazow. Al. Wojska Pol. 13.

1837. Filipczuk Arseniusz, Tomaszów Mazowiecki, Spalska 110.
1838. Kowalski Edmund, mgr, Tomaszów Mazowiecki, Spalska 114.
1839. Kozłowski Tadeusz, stud., Tomaszów Mazowiecki, Spalska 110.
1840. Miernik Stanisław, inż., Tomaszów Mazowiecki, Polna 16.
1841. Ostrouch Stanisław, inż., Tomaszów Mazowiecki, P. F. J. S.
1842. Rajkowski Stanisław, dr, Wrocław, Reja 27 m. 5.

Posiedzenie 289 (8), dn. 26 czerwca 1947 r. łącznie z delegatami Oddziałów lokalnych. Obecnych 24 osoby. Przewodniczył prof. Lampe. Omówiono cenę Roczników Chemii, ustalając dla Zakładów Naukowych zniżkę 500.— zł. za rocznik zamiast 1.000.— zł. Dr. Z. Błaszkowska odczytała sprawozdanie Zarządu. Wysłuchano sprawozdań Zarządów Oddziałów: Krakowskiego, Pomorskiego, Poznańskiego, Łódzkiego, Lubelskiego i Gdańskiego. Prof. Kemula odczytał sprawozdanie kasowe. Prof. A. Dorabialska złożyła sprawozdanie z Roczników Chemii. Ustalono kandydatów na Walne Zgromadzenie. Przyjęto wniosek prof. Dorabialskiej o przekazanie nowemu Zarządowi sprawy zwołania Zjazdu Chemików Polskich. Prof. Achmatowicz zreferował sprawę adresu P. T. Ch. do Brytyjskiego Towarzystwa Chemicznego.

Na członków nadzwyczajnych zostali przyjęci:

1843. Zienkiewicz Jarosław, mgr, Warszawa.
1844. Albin Zbigniew, mgr, st. as. II Zakł. Chem. U. J., Kraków, Krasińskiego 6 m. 1.
1845. Bereźniak Anastazy, dr, st. as. U. J., Kraków, ul. Królowej Jadwigi 21 m. 6.
1846. Chojnacka Janina, mgr, st. as. Zakł. Chem. Farm. U. J., Kraków, Sebastiana 27 m. 5.
1847. Dymek Wojciech, dr, Kierownik F-my, Dr A. Wander, Kraków, ul. Prażmowskiego 61.
1848. Hubicki Włodzimierz, dr, st. as. U. J., I Zakł. Chem., Kraków, ul. Odrowąża 36 m. 7.
1849. Jarnuszkiewicz Zbigniew, zast., Kier. Laborat. Rafin. Jedlicze.
1850. Kulpiński Adam, stud., mł. as. Zakł. Ch. Org. U. J., Kraków, ul. Siemiradzkiego 2/7.
1851. Litewka Leopold, mgr, adjunkt II Zakł. Chemii U. J., Kraków, ul. Jasna 7 m. 12.
1852. Lenczewski Leszek, mł. as. Zakł. Chem. Og. Oddz. Farm. U. J., Kraków, ul. B. Joselewicza 18 m. 8.
1853. Leśniakowa Mirosława, mgr, naucz., Kraków, ul. Zygmunta Augusta 3/5.
1854. Noworyta Władysław, inż.. Nowy Sącz, Krakowska 31.
1855. Pasternak Antoni, mgr, st. as. I Zakł. Chem. U. J., Kraków Czarnowiejska 32 m. 7.
1856. Teper Bronisław, inż., Nowy Sącz, Lwowska 44.
1857. Trześniowska Maria, mgr, Kraków, ul. Słowackiego 37 m. 11.
1858. Wojtaszek Zdzisław, mgr, st. as. I Zakł. Chemii U. J., Kraków, ul. Braci Dudzińskich 4/4.
1859. Zdanowski Tadeusz. kpt. Intendent Dypl., Nowy Sącz, ul. Lwowska 53 m. 7.
1860. Białobłocki Adam, mgr, mł. as. U. P., Poznań, ul. Grodziska 6 m. 1.
1861. Kubiak Aleksander, mgr, as. U. P., Poznań, Łukasiewicza 27/5.

1862. Pawełkiewicz Jerzy, mgr, as. U. P., Poznań, Orzeszkowej 9/11 m. 4.
1863. Prosiński Stanisław, mgr, adjunkt Zakł. Ch. Og. Wydz. Roln. Leśn. U. P., Poznań, ul. Golęcińska 13.
1864. Rzyska Anna, mgr, st. as. w Zakł. Chem. Og. Wydz. R. L. U. P., Poznań, Poznańska 50 m. 4.
1865. Wyżanowicz Halina, mgr, Słucko Krajeńskie, Łysogórska 7 m. 5, Ziemia Lubuska.
1866. Tyszka Henryk, inż.. Dyrektor Cukrowni „Brześć Kujawski", cukrownia „Brześć Kujawski".
1867. Węcławowicz Stanisław, abs. Polit. Warszawskiej, cukrownia „Chełmica", p. Fabianki.
1868. Żyłko Wacław, mgr, Dyr. Gazowni Gdańskiej, Grudziądz, Kościuszki 48.
1869. Biernat Jan, inż., st. as. Un. i Polit. Wrocławskiej, Oporów, Modrzejewskiego 12.
1870. Markocki Władysław, inż., adjunkt Polit. Wrocławskiej, Wrocław, Al. Mickiewicza 19.
1871. Dąbrowski Teofil, mgr, st. as. P. Gd., Gdańsk, Śniadeckich 26 m. 3.
1872. Książkiewicz Stanisław, stud., Gdańsk-Wrzeszcz, Brzozowa 3 m. 6.
1873. Mazanowska Anna, stud., Polit. Gdańskiej, Gdynia, Zakopiańska 12 m. 5.
1874. Nikolay Adam, stud. Polit. Gdańskiej, Gdańsk-Wrzeszcz, Sobótki 12 m. 6.
1875. Pompowski Tadeusz, inż., zast. Prof. Pol. Gdańsk., Sopot, ul. Chrobrego 21, II p.
1876. Wawryk Włodzimierz, inż., Prof. Polit. Gdańskiej, Gdańsk-Wrzeszcz, Politechnika, Zakł. Mineralogii i Petrografii.

III.

SPRAWOZDANIE
z działalności Oddziału Łódzkiego P. T. Ch., za lata 1946 i 1947.

Oddział Łódzki P. T. Ch., jako pierwszy wśród wszystkich oddziałów T-wa, wznowił swą działalność po okresie wojny i okupacji w dniu 24.III.1946 r. na ogólnym zebraniu zamieszkałych w Łodzi członków T-wa. Wybrany na tym zebraniu Zarząd Oddziału ukonstytuował się jak następuje: Przewodniczący: prof. O. Achmatowicz, vice-przewodniczący: prof. E. Michalski i prof. E. Trepka, sekretarz: prof. E. Józefowicz, skarbnik. inż. W. Sommer, członkowie Zarządu: prof. A. Dorabiałska, prof. Z. Jerzmanowska, inż. W. Gerlicz, prof. E. Sym. Zorganizowano dyżury sekretariatu i zakupiono częściowo umeblowanie i urządzenie biurowe. Oddział korzystał z wydatnej pomocy finansowej ze strony Zjednoczenia Przemysłu Organicznego i Farmaceutycznego. Liczba członków Oddziału w chwili wznowienia działalności wynosiła 86; do dnia 1.I.1947 wzrosła do 107. W roku 1946 odbyło się 7 posiedzeń naukowych Oddziału z następującymi odczytami:

Posiedzenie 260, dnia 16 maja 1946 r.

284. Prof. E. Sym: Nowa metoda badania metabolizmu drobnoustrojów.

Posiedzenie 261, dnia 13 czerwca 1946 r.
Uroczyste posiedzenie Oddziału dla uczczenia pamięci honorowego członka P. T. Ch. ś. p. prof. Karola Dziewońskiego.

285. Prof. J. Moszew: Prof. Karol Dziewoński — życie i dzieło.

Posiedzenie 262, dnia 27 czerwca 1945 r.

286. Dr A. Borynicc: O włóknach sztucznych.

Posiedzenie 263, dnia 30 października 1946 r.

287. Prof. A. Sołtan: Obserwacje doświadczeń z bombą atomową na atolu Bikini.

Posiedzenie 264, dnia 28 listopada 1946 r.

288. Prof. W. Świętosławski: Reguła faz a działanie siły ciężkości.

Posiedzenie 265, dnia 11 grudnia 1946 r.

289. Prof. T. Urbański: Rozwój chemii organicznej w czasie wojny.

Posiedzenie 266, dnia 19 grudnia 1946 r.

290. Prof. E. Józefowicz: Wrażenia z pobytu studentów polskich na kursie wakacyjnym w Kopenhadze latem br.

291. Prof. E. Trepka: Wrażenia z konferencji Unii Międzynarodowej Chemii Czystej i Stosowanej w Londynie w dniach 24—28 lipca 1946 r.

Pierwsze doroczne Walne Zgromadzenie Oddziału Łódzkiego P. T. Ch. odbyło się dnia 30.I.1947 r. Na zebraniu tym prof. E. Michalski wygłosił odczyt p. t. „Nowa elektrometryczna metoda oznaczania jodków". Na rok 1947 wybrano Zarząd Oddziału w następującym składzie: Przewodniczący: prof. E. Trepka, vice-przewodniczący: Prof. O. Achmatowicz i prof. E. Michalski, sekretarz: prof. E. Józefowicz, skarbnik: inż. W. Sommer, członkowie Zarządu: prof. A. Chrząszczewska, prof. Z. Jerzmanowska, prof. E. Berger, inż. O. Gross. Dnia 19.IX.47 zmarł po długiej chorobie skarbnik Oddziału, inż. W. Sommer. Funkcje po nim objął inż. Gross. Dokooptowano do współpracy w Zarządzie inż. E. Turską-Kuśmierzową. Liczba członków Oddziału w roku 1947 wzrosła do 135. Oddział rozciągnął swą działalność na teren Tomaszowa Maz.

Liczba posiedzeń naukowych Oddziału w roku 1947 wynosiła 14. Wygłoszono na nich następujce odczyty:

Posiedzenie 267, dnia 15 lutego 1947 r.

292. Dr M. Łaźniewski: Mikrokalorymetria, jej cele i metodyka.

Posiedzenie 268, dnia 6 marca 1947 r.

293. Prof. J. Muszyński: Alkaloidowe i nasercowe leki krajowe.

Posiedzenie 269, dnia 10 marca 1947 r.

294. Dr W. Romer: Mechanizm powstawania obrazu fotograficznego.

Posiedzenie 270, dnia 19 marca 1947 r.

295. Prof. A. Sołtan: Pokaz filmu z eksperymentu z bombą atomową na Bikini.

Posiedzenie 271, dnia 17 kwietnia 1947 r.

296. Dr S. Hempel: Organizacja i działalność stowarzyszeń chemicznych przemysłowych i naukowych w W. Brytanii.

Posiedzenie 272, dnia 2 maja 1947 r.

297. Dr. T. Czystohorski: Chemia barwników ustrojów żywych.

Posiedzenie 273, dnia 17 maja 1947 r.

298. Prof. W. Świętosławski: Świadczenia Stanów Zjednoczonych na rzecz nauki czystej i stosowanej.

Posiedzenie 274, dnia 22 maja 1947 r.

299. Prof. W. Supniewski: Syntezy nowych leków w krajach anglosaskich w latach 1939—1947.

Posiedzenie 275, dnia 29 maja 1947 r.

300. Prof. A. D m o c h o w s k i: O współczesnych poglądach na temat wirusów i genów.

Posiedzenie 276, dnia 16 października 1947 r.

301. Prof. E. J ó z e f o w i c z: Wrażenia z XI Kongresu Międzynarodowego Chemii Czystej i Stosowanej w Londynie, 17—24 lipca 1947 r.

Posiedzenie 277, dnia 6 listopada 1947 r.

302. Inż. T. Za m o j s k i: Węzłowe zagadnienia przemysłu chemicznego.

Posiedzenie 278, dnia 27 listopada 1947 r.

Uroczyste posiedzenie Oddziału Łódzkiego P. T. Ch. dla uczczenia pamięci członka honorowego Twa, ś. p. prof. Leona Marchlewskiego.

303. Prof. B. S k a r z y ń s k i: Leon Marchlewski, jako człowiek i uczony.

Posiedzenie 279, dnia 4 grudnia 1947 r.

304. Inż. Z. B a c h l e d a: Produkcja siarki elementarnej.

Posiedzenie 280, dnia 11 grudnia 1947 r.

Posiedzenie Oddziału Łódzkiego dla uczczenia pamięci ś. p. prof. Edwarda Suchardy, Prezesa Pol. Tow. Chem.

305. Prof. E. P ł a ż e k: Prof. Edward Sucharda, jego życie i dzieła.

WANDA POLACZKOWA I JAROSŁAW BÖHM.

PROFESOR LUDWIK SZPERL

(1879—1944)

Ś. p. Ludwik Szperl urodził się 21 czerwca 1879 r. w Kielcach, umarł 29 kwietnia 1944 r. w Warszawie. 45 lat swego pracowitego życia oddał nauce i młodzieży polskiej bez reszty.

Szkołę średnią kończy w mieście rodzinnym, po czym zapisuje się na Uniwersytet Warszawski. Jako 22-letni młodzieniec uzyskuje stopień kandydata nauk przyrodniczych i w tym samym roku zostaje asystentem na Uniwersytecie Warszawskim. Równocześnie rozpoczyna pracę pedagogiczną w prywatnych szkołach średnich, którą prowadzi odtąd stale aż do roku 1915. W r. 1904 wyjeżdża do Zurychu, gdzie w Politechnice pod kierownictwem Constama pracuje naukowo, pogłębiając nabytą w kraju wiedzę chemiczną. Już w r. 1909 zostaje powołany do wykładania chemii organicznej na Wydziale matematyczno-przyrodniczym Towarzystwa Kursów Naukowych w Warszawie, uczelni, która w czasach zaboru skupiała

młodzież polską, a następnie została przekształcona w Wolną Wszechnicę Polską. W tym samym czasie, w latach 1909—1917, wykłada też chemię organiczną na Kursach Przemysłowo-Rolniczych, przekształconych później na Szkołę Główną Gospodarstwa Wiejskiego. W r. 1911 zdaje egzaminy, potrzebne do uzyskania stopnia magistra chemii.

W r. 1915 zostaje powołany na stanowisko wykładowcy w Uniwersytecie i Politechnice Warszawskiej, następnie w ciągu dwóch lat (1917—1919) sprawuje obowiązki dziekana Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej i wreszcie w r. 1919 zostaje oficjalnie mianowany profesorem nadzwyczajnym i kierownikiem Zakładu Chemii Ogólnej Politechniki Warszawskiej. Odtąd nie rozstaje się już z Politechniką, gdzie w r. 1920 uzyskuje nominację na profesora zwyczajnego. Oddany całkowicie nauczaniu i sprawom młodzieży jeszcze przez rok sprawuje obowiązki dziekana Wydziału. Po śmierci prof. B i e l e c k i e g o w r. 1926 obejmuje po nim katedrę chemii organicznej na Politechnice Warsz. i pozostaje na niej aż do wybuchu wojny. W tym czasie dosięga szczytu godności akademickich — zostaje wybrany na rektora Politechniki Warszawskiej i na tym stanowisku pozostaje dwa lata. Mimo to nie uchyla się od prac, które, oceniając należycie Jego sumienność w wypełnianiu aż nadto licznych obowiązków, nakłada na Niego Wydział. Przez kilkanaście lat jest przewodniczącym Komisji II egzaminu dyplomowego, jak również opiekunem biblioteki Wydziału Chemicznego.

Pomimo tak dużego obciążenia pracą pedagogiczną w Politechnice, Prof. S z p e r l nie zrywa kontaktu z Wolną Wszechnicą Polską, z którą związany był od młodości — prowadzi tam wykłady chemii organicznej aż do wybuchu wojny. W r. 1930 organizuje pracownię w nowo wybudowanym gmachu Wolnej Wszechnicy, a po utworzeniu oddziału W. W. P. w Łodzi, nie szczędząc trudu, dojeżdża tam na wykłady, mimo słabego wówczas zdrowia. Ten urodzony wykładowca prowadzi nadto z pewnymi przerwami przez długi szereg lat wykłady chemii ogólnej w Akademii Stomatologicznej w Warszawie.

W uznaniu Jego zasług dla kraju zostaje odznaczony orderem Polonia Restituta i złotym krzyżem zasługi.

Zdawałoby się, że życie Prof. S z p e r l a wypełniała wyłącznie praca pedagogiczna — istotnie był profesorem z powołania, nie tylko z obowiązku, ale była to tylko jedna strona Jego czynnego życia. Druga, to praca twórcza, naukowa. Już we wczesnej młodości uczuł do niej powołanie, gdy jako uczeń W a g n e r a, znanego badacza terpenów, zostawszy jego asystentem, stawiał pod jego okiem pierwsze kroki w tej trudnej, a tak mało opracowanej wówczas, dziedzinie. Kilka lat żmudnych badań doprowadziły do stwierdzenia, że utlenianie pinenu nadmanganianami po-

tasu lub magnezu w środowisku obojętnym prowadzi do powstania, prócz kwasu α-pinonowego, łatwo z niego powstającego i izomerycznego z nim ketolaktonu Wallacha.

Samodzielną pracę naukową w oparciu wyłącznie o własne siły L u d w i k S z p e r l rozpoczął ok. r. 1915; zajął się wówczas tematem, któremu w zasadzie pozostał wierny do końca życia. Było to badanie działania siarki na związki organiczne, jedno z mniej opracowanych zagadnień chemii organicznej. Badania te objęły w swym całokształcie działanie siarki na węglowodory, alkohole, aldehydy i ketony aromatyczne oraz niektóre związki heterocyklowe. Resumując wyniki ich, można stwierdzić, że działanie siarki na węglowodory takie, jak dwufenylometan i dwubenzyl, fluoren itp. jest niemal wyłącznie odwodarniające i prowadzi do odpowiednich węglowodorów nienasyconych i węglowodorów nasyconych o cząsteczce podwójnej, powstających przez odjęcie dwóch atomów wodoru od węglowodoru pierwotnego. Prócz tego powstają, niekiedy w znacznej ilości, produkty zawierające siarkę; są to odpowiednie pochodne tiofenu.

Działanie siarki na alkohole aromatyczne polega w pierwszym stadium na zamianie alkoholów w etery, a dopiero w reakcji wtórnej etery, reagując dalej z siarką, dają węglowodory nienasycone i pochodne tiofenu. Hipoteza powyższa, dotycząca mechanizmu tej reakcji została sprawdzona na kilku karbinolach i ich eterach — zgodność otrzymanych wyników świadczy o jej słuszności.

Podobne wyniki daje działanie siarki na aldehydy aromatyczne, badane też na kilku przykładach. Prowadzi ono do odpowiednio podstawionych pochodnych stilbenu i tiofenu.

Działanie siarki na związki heterocyklowe polega również w pierwszym rzędzie na odwodornieniu, potem następuje zamknięcie pierścienia przez atomy siarki. Chinolina ogrzewana z siarką daje chinantren, kumaryna — kumarynową pochodną tiofenu — dwulakton kwasu 2,5-dwu-(2'-hydroksyfenylo)-tiofeno-3, 4-dwukarboksylowego.

Około r. 1928 rozpoczął L. S z p e r l badanie działania siarkowoworu na aromatyczne chlorki kwasowe. Reakcję tę zastosował do całego szeregu chlorków, a mianowicie: chlorku benzoilu, o-, m- i p-toluilu, p-nitrobenzoilu, α- i β-naftoilu, o-ftalilu i naftalilu. Stwierdził, że w zasadzie reakcje te przebiegają analogicznie, dając jedno- i dwusiarczki dwuaroilowe, a jako uboczny produkt reakcji występuje dwutiobenzoesań benzylidenu, lub jego analogi. Na podstawie tych wyników L. S z p e r l podał przypuszczalny mechanizm reakcji tłumaczący dobrze powstawanie wymienionych produktów. Pierwsze stadium działania siarkowodoru na chlorki kwasowe polega na powstaniu odpowiedniego kwasu tiolowego,

który redukuje następną cząsteczkę chlorku na aldehyd, tworząc jednocześnie dwusiarczek. Z dwóch cząsteczek kwasu tiolowego powstaje jednosiarczek z wydzieleniem siarkowodoru. Ten sam jednosiarczek może się wytworzyć ze współdziałania kwasu tiolowego i chlorku kwasowego. Dwutiobenzoesan benzylidenu natomiast powstaje z reakcji wtórnej pomiędzy kwasem tiolowym i aldehydem.

Zostało zbadane także działanie amin na dwusiarczek dwubenzoilu. Z pierwszorzędowymi aminami kwasowymi daje on, jak się okazało, drugorzędowe aminy kwasowe. Reakcja dwusiarczku z drugorzędowymi aminami prowadzi do amin kwasowych dwupodstawionych przy azocie i kwasu tiobenzoesowego. Stwierdzono przy tym, że drugorzędowe aminy alifatyczne reagują łatwiej od aromatyczno-alifatycznych, a aromatyczne nie reagują zupełnie.

W latach 1930—1932 L. S z p e r l wykonał kilka prac nad działaniem selenowodoru na związki organiczne, w których udowodnił, że działanie selenowodoru na chlorki kwasowe przebiega analogicznie, jak w przypadku siarkowodoru, przy czym tworzą się odpowiednie jedno- i dwuselenki. Pewne drobne różnice w działaniu tych reagentów wynikają z mniejszej trwałości i związanej z tym większej zdolności redukującej selenowodoru w stosunku do siarkowodoru.

Poza tym rozpoczęte zostały badania nad działaniem selenowodoru na inne związki organiczne.

Działanie selenowodoru na aldehyd benzoesowy w obecności bezwodnego chlorku glinu dało jedynie trimer aldehydu selenobenzoesowego. W tej samej pracy autor skorygował opisane w literaturze odmienne wyniki tej reakcji.

Równolegle z innymi zajęciami prof. S z p e r l nie uchyla się także od pracy społeczno-naukowej. Jako członek Polskiego Towarzystwa Chemicznego już w r. 1919 wchodzi po raz pierwszy do zarządu Towarzystwa, w r. 1930 jest jego prezesem i odtąd stale pozostaje w zarządzie P. T. Ch.

Od r. 1927 jest członkiem zwyczajnym Towarzystwa Naukowego Warszawskiego, w którego pracach bierze stale żywy udział.

Począwszy od r. 1913 aż do chwili zgonu z przerwą zaledwie kilkoletnią pełni obowiązki członka Komitetu Kasy im. Mianowskiego, w tym przez trzy lata jest jego wiceprezesem.

Sprawom podręczników szkolnych i akademickich prof. S z p e r l poświęcał zawsze wiele uwagi. Od r. 1930 aż do wybuchu wojny był przewodniczącym Komisji oceny podręczników szkolnych przy Min. W. R. i O. P.

Sam był autorem podręcznika chemii organicznej, wydawanego stopniowo w latach 1926—1929. Ten swój „Wykład chemii organicznej" dedykuje „Polskiej Młodzieży Akademickiej" i nie na darmo — był to istotnie ulubiony podręcznik młodzieży. Nic dziwnego, bo prof. S z p e r l przelał w ten podręcznik całe swe długoletnie doświadczenie wytrawnego pedagoga.

Stosunek prof. S z p e r l a do młodzieży zasługuje na szczególne podkreślenie. Ten tak bardzo zapracowany profesor dla młodych miał zawsze czas, uśmiech i serce. Był długoletnim opiekunem Koła Chemików Studentów Politechniki Warszawskiej, a była to opieka nie tylko z nazwy, ale pełna bogatej, serdecznej treści. W uznaniu tego Koło Chemików wręcza Mu, jako jednemu z pierwszych, złotą odznakę Koła.

W czasie wojny prof. S z p e r l, odsunięty przez warunki okupacji od akademickiego warsztatu pracy, nie traci kontaktu z młodzieżą — wykłada na tajnych kompletach akademickich, wykłada w Szkole Chemiczno-Ceramicznej, a po uruchomieniu Państwowej Wyższej Szkoły Technicznej obejmuje w niej katedrę chemii organicznej.

Depresja wywołana zniszczeniem przez pożar w r. 1939 Zakładu — Jego warsztatu pracy, z którym tak mocno czuł się związany, podcięła Jego siły fizyczne. Stan Jego zdrowia pogarsza się nieustannie — trwa na stanowisku tylko siłą woli. Nie było Mu jednak danym przetrwać — w kwietniu 1944, złożony ciężką chorobą kończy pełne trudu życie ten gorliwy Nauczyciel, wielki Przyjaciel młodzieży.

Podana garść faktów czysto zewnętrznych nie odzwierciedla tego, co chcielibyśmy odświeżyć w pamięci wszystkim tym, którzy znali prof. S z p e r l a — kolegom, współpracownikom i wielu, wielu uczniom. Przypomnijmy sobie, jaki był prof. S z p e r l w życiu codziennym. Widzimy jak dziś tego skromnego cichego człowieka, który z regularnością zegarka zjawiał się codziennie rano, nie wyłączając świąt, w Zakładzie, nie po to, by po załatwieniu kilku spraw formalnych opuścić Zakład w pośpiechu, bo czekały jakieś inne, nie związane z Politechniką sprawy. Było inaczej. Dzień zaczynał się od wykładu, potem rozmowy z dyplomantami na temat ich prac, rozmowy z asystentami na tematy zakładowe, poczem następowała praca w osobistym laboratorium. Pracę przerywał tylko wtedy, gdy odrywały Go od niej jakieś inne obowiązki, jak np. wykłady, posiedzenia naukowe, egzaminy lub sprawy wydziałowe. Gdy spraw takich nie było, to praca w ciszy gabinetu lub pracowni wypełniała cały dzień. Nigdy nie trzeba było szukać prof. Sz p e r l a, zawsze wiadomo było wszystkim w Zakładzie, gdzie Go można było znaleźć — najczęściej w laboratorium. Wchodzącego witał uśmiechem i uprzejmie, bez śladu zniecierpliwienia wysłuchiwał każdej sprawy. Nie czynił żadnej różnicy między licznymi

ludźmi, z którymi miał kontakt. Jednakowo rozmawiał z asystentami, studentami, woźnymi, czy dygnitarzami. Nie narzucał nikomu swojej woli, łagodnie tylko zaznaczając swoje stanowisko. Wszyscy w Jego otoczeniu czuli się swobodnie — nie utrudniał życia nikomu. Łączył w sobie bowiem rzadkie cechy charakteru i usposobienia, które czyniły zeń wzorowego zwierzchnika, doświadczonego i wyrozumiałego nauczyciela i miłego towarzysza pracy, czy rozrywki.

Doskonały organizator, potrafił celowo gospodarując zwykłymi normalnymi dotacjami, stworzyć rzeczywiście duży zakład, wyjątkowo dobrze zaopatrzony w pomoce naukowe. Praca w nim była tak rozłożona, że każdy wiedział, co i kiedy ma robić, a personel naukowy poza odpowiednim udziałem w pracy dydaktycznej i administracyjnej miał sporo czasu na własne prace naukowe. Jako pedagog prof. S z p e r l dawał młodzieży każdym swoim czynem przykład, godny naśladowania. Skromny, bardzo obowiązkowy, sumienny i dokładny wymagał tego też i od innych, ale dzięki wyrozumiałości nie niecierpliwił się, gdy uczniowie nie od razu zadowalali Jego wymagania. W laboratorium wielokrotnie dawał przykłady wielkiej spostrzegawczości, dzięki której wykrywał na pierwszy rzut oka niedokładności pracy młodych chemików. Wszyscy Jego dyplomanci pamiętają z pewnością Jego codzienne parokrotne wizyty w laboratorium, podczas których informował się o przebiegu prac, udzielał rad i pomagał czynnie w niektórych operacjach chemicznych. Odwiedziny Jego wnosiły zwykle pogodę i często zręczny dowcip, lub anegdota przywracały zniechęconemu zapał do pracy. W stosunku do podwładnych i uczniów był bardzo sprawiedliwy. Niezwykle opanowany, spokój swój, samemu sobie nieraz nakazany, potrafił narzucić innym, dzięki czemu umiał rozwiązać taktownie wiele trudnych sytuacji życiowych.

Skromny, nie zabiegał nigdy o zaszczyty, ani związane z nimi często korzyści materialne. Był raczej idealistą, ceniącym nade wszystko dobrze wykonaną pracę.

Takiego profesora S z p e r l a znaliśmy wszyscy i takiego zachowają w pamięci liczni Jego współpracownicy i cała rzesza Jego uczniów.

Zakład Chemii Organicznej
Politechniki Warszawskiej

Résumé.

Dans une note biographique les auteurs décrivent le cours des travaux scientifiques du Prof. L. S z p e r l, Président de la Société Chimique de Pologne en 1930, défunt le 29 avril 1944 à Varsovie. La liste des publications de M. S z p e r l complète cette note.

Spis prac naukowych ś. p. Prof. Ludwika Szperla.

1) Przyczynek do reakcji utlenienia pinenu i kwasu α-pinonowego — Chemik Polski, 1904, 121
2) Ketolakton Wallacha jako produkt utlenienia pinenu — Chemik Polski, 1905, lub 1906
3) Materiały do klasyfikacji organicznych produktów przyłączenia I — Chemik Polski, po r. 1911
4) Materiały do klasyfikacji organicznych produktów przyłączenia II — Chemik Polski, po r. 1911
5) z Z. Urbanowską: Działanie siarki na związki organiczne I — Chemik Polski, 15, 9 (1917)
6) z Wierusz-Kowalskim: Działanie siarki na związki organiczne II — Chemik Polski, 15, 19 (1917)
7) z Wierusz-Kowalskim: j. w. III — Chemik Polski, 15, 23 (1917)
8) z Wierusz-Kowalskim: j. w. IV — Chemik Polski, 15, 28 (1917)
9) z Wierusz-Kowalskim: j. w. V — Chemik Polski, 16, 111 (1918)
10) z Wierusz-Kowalskim: j. w. VI — Roczniki Chem. 2, 291, (1922)
11) z Wierusz-Kowalskim: j. w. VII — Roczniki Chem. 3 177 (1923)
12) z S. Wydrzyckim: j. w. VIII — Roczniki Chem. 6, 155 (1926)
13) z S. Wydrzyckim: j. w. IX — Roczniki Chem. 6, 728 (1926)
14) z S. Wydrzyckim: j. w. X — Roczniki Chem. 10, 253 (1930)
15) z M. Gradsteinem: j. w. XI — Roczniki Chem. 12, 478 (1932)
16) z A. Chmielnicką: j. w. XII — Roczniki Chem. 16, 101 (1936)
17) z A. Chmielnicką: j. w. XIII — Roczniki Chem. 18, 804 (1938)
18) Początki i rozwój analizy elementarnej — Roczniki Chem. 11, 125 (1931)
19) O działaniu siarkowodoru na chlorobezwodniki kwasów I — Roczniki Chem. 10, 510 (1930)
20) j. w. II — Roczniki Chem. 10, 652 (1930)
21) z H. Morawskim: j. w. III — Roczniki Chem. 10, 657 (1930)
22) z H. Morawskim: j. w. IV — Roczniki Chem. 11, 753 (1931)
23) z H. Morawskim: j. w. V — Roczniki Chem. 11, 834 (1931)
24) z L. Ozięble: j. w. VI — Roczniki Chem. 15, 408 (1935)
25) z W. Wiorogórskim: O aldehydzie selenobenzoesowym — Roczniki Chem. 12, 270 (1932)
26) z W. Wiorogórskim: O działaniu selenowodoru na chlorobezwodniki kwasów I — Roczniki Chem. 12, 71 (1932)
27) z J. Böhmem j. w. II — Roczniki Chem. 12, 378 (1932)
28) z J. Herszaftem: Estry kwasu α-tionaftoesowego — Roczniki Chem. 14, 1238 (1934)

29) z M. Wasilewską: O działaniu amin dwugorzędowych na dwusiarczek dwubenzoilu — Roczniki Chem. 16, 207 (1936)
30) z L. Rakowskim: O działaniu benzamidu i acetamidu na dwusiarczek dwubenzoilu — Roczniki Chem. 19, 409 (1939)
31) Aleksander M. Zajcew i jego chemiczna Szkoła — Warszawa, (1911)
32) Materiały do historii Szkoły Głównej Warszawskiej — Kasa Mianowskiego, Warszawa (1913)
33) La vie intellectuelle dans les divers pays. Pologne. Les universités — Soc. des Nations Nr 33

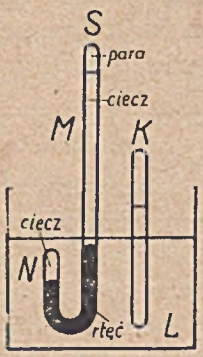
W. ŚWIĘTOSŁAWSKI i W. TOMASSI.

WSTĘPNE BADANIA NAD ZASTOSOWANIEM METODY PORÓWNAWCZEJ OZNACZANIA WSPÓŁCZYNNIKÓW ZMIANY TEMPERATURY TOPNIENIA W ZALEŻNOŚCI OD CIŚNIENIA.

Preliminary Experiments on the Applicability of the Comparative Method for Determining the Coefficients of the Change of the Melting Temperature with Pressure.

(Otrzymano dn. 24. XI. 47)

Zasady pomiaru porównawczego. Wyobraźmy sobie, że w odnodze N grubościennej rurki kapilarnej (rys. 1), będziemy umieszczali kolejno substancje badane A, B, C, D... W części zaś M umieścimy jedną z tych substancyj, np. B, lub jakąś inną odpowiednio dobraną ciecz. W. Warun-



Rys. 1.

kiem koniecznym jest aby dla B, lub dla W znana była zależność $p = f(T)$ w granicach od 1 atmosfery do ciśnienia krytycznego p_K. Jak wskazuje rys. 1 ciecz w M oddzielona jest od N za pomocą rtęci. Nad cieczą w M znajduje się pewna ilość pary nasyconej.

Chcąc utrzymać zasadę pomiaru porównawczego, oznaczamy przez bezpośrednie porównanie temperatury topnienia: a) pod ciśnieniem p, np. $t_{A,p}$ oraz b) pod ciśnieniem atmosferycznym t_A. W tym celu w kąpieli L zanurzamy obok odnogi N rurkę K, w której zatopiona jest pod ciśnieniem atmosferycznym ciecz A.

Doświadczenie rozpoczynamy od wytworzenia fazy stałej w części N i w rurce K, następnie umieszczamy obok siebie N i K w kąpieli, w której uprzednio wytworzona została temperatura nieco niższa od t_A. W chwili, gdy ustali się termiczna równowaga w N i K umieszczamy odnogę M w ogrzewaczu o stałej temperaturze T, dostatecznie wysokiej, aby we-

wnątrz rurki S wytworzyć ciśnienie p, wynoszące np. kilkanaście atmosfer. Z chwilą ustalenia się równowagi w części M, rozpoczynamy stopniowe ogrzewanie kąpieli L tak, aby móc notować stały, wolny wzrost temperatury. Jeżeli $\frac{dt_{(A)}}{dp} > 0$, zaobserwujemy, że substancja zawarta w rurce K stopi się w temperaturze t_A różnej od temperatury $t_{A,p}$ w której ulegnie stopieniu ta sama substancja, pozostająca pod ciśnieniem p w części N.

Przyrost $\Delta t = t_{A,p} - t_A$ oznaczony jest bezpośrednio. W ten sposób eliminujemy poprawki na skalę termometru oraz na wystający słup rtęci. Redukuje się również błąd wynikający z obserwacji chwili znikania ostatniego kryształka fazy stałej. Bezwzględne oznaczenie tej temperatury nastręcza pewne trudności, zwłaszcza, gdy po stopieniu niemal całej ilości fazy stałej, pozostaje dobrze sformowany kryształ, bardziej odporny na szybkie stopienie.

Przypuśćmy, że dla ciśnień 1 at., $p_1, p_2, p_3, \ldots$ oznaczyliśmy punkty topnienia t_A, t_{A,p_1}, t_{A,p_2}, $t_{A,p_3}, \ldots$ substancji A. Ciśnienie $p_1, p_2, \ldots$ wytworzone były w odnodze M przez ogrzewanie substancji B (lub W) do temperatur $T_1, T_2, T_3, \ldots$ Na podstawie tej serii pomiarów oznaczamy przyrosty Δt_{A_1}, Δt_{A_2}, Δt_{A_3} i stąd obliczymy średnie wartości spółczynników $\frac{\Delta t}{\Delta p}$ dla przyrostów $\Delta p_1, \Delta p_2, \Delta p_3 \ldots\ldots$

Jeżeli w podobny sposób oznaczymy zmiany temperatur krzepnięcia substancyj B, C, D,... otrzymamy serie wartości $\Delta t_{B_1}, \Delta t_{B_2}, \Delta t_{B_3}, \ldots, \Delta t_{C_1}, \Delta t_{C_2}, \Delta t_{C_3}, \ldots, \Delta t_{D_1}, \Delta t_{D_2}, \Delta t_{D_3}, \ldots$, które odpowiadać będą tym samym przyrostom ciśnień $\Delta p_1, \Delta p_2, \Delta p_3, \ldots$. Liczby te będą tworzyły więc serie wartości ściśle ze sobą porównywalnych. Unikamy w ten sposób potrzeby cechowania termometru oraz błędów wynikających z odczytywania ciśnienia na manometrze. Gdyby z czasem zmieniły się wartości spółczynników $\frac{dt_{(A)}}{dp}$ pozostałe spółczynniki mogłyby ulec przeliczeniu, jak to bywa zwykle w przypadku stosowania metody pomiarów porównawczych. Podaliśmy wyżej ogólną zasadę stosowania metody porównawczej do wyznaczenia spółczynników $\frac{dt}{dp}$ dla temperatur topnienia. Na razie ograniczyliśmy się do przeprowadzenia pomiarów wstępnych, w których zamiast rurki z dwiema odnogami N i M, napełnionymi dwiema cieczami, np. B lub W, posługiwaliśmy się rurką wydłużoną, napełnioną benzenem, który spełniał w dolnej części rolę substancji, dla której badany jest spółczynnik $\frac{dt}{dp}$, w górnej zaś cieczy, która po ogrzaniu do odpowiedniej temperatury ma wytwarzać kolejne ciśnienia $p_1, p_2, p_3, \ldots$, odpowiadające prężnościom par w temperaturach $T_1, T_2, T_3, \ldots$.

Część doświadczalna.

Ciekły benzen (Mercka pro analisi) zatapialiśmy w dwóch rurkach, o stosunku długości 1 : 2. Ponad powierzchnią cieczy pozostawialiśmy niewielką przestrzeń wypełnioną fazą gazową.

Obydwie rurki zanurzaliśmy, ustawiając je pionowo, w naczyniu z wodą o kontrolowanej i regulowanej temperaturze. Górna część dłuższej rurki była ogrzewana dla zwiększenia ciśnienia wewnętrznego. Rurka krótsza pozostawała w temperaturze kąpieli (część dolna) i, częściowo, w pokojowej (część górna, z granicą faz ciekłej i gazowej), spełniając rolę wzorca, którego ciśnienie wewnętrzne nieznacznie tylko mogło odbiegać od ciśnienia 1 atmosfery.

Przed rozpoczęciem doświadczenia należało, przez odpowiednie oziębienie części obu rurek, wytworzyć w ich wnętrzu fazę stałą. Następnie rurki, ściśle z sobą związane, wprowadzaliśmy do wspomnianego wyżej naczynia z wodą, któremu nadawaliśmy temperaturę początkową niższą od temperatury krzepnięcia badanej cieczy pod ciśnieniem normalnym. Powoli podnosząc temperaturę kąpieli, oznaczaliśmy temperaturę topnienia wzorca (w krótszej rurce), a więc odpowiadającą ciśnieniu normalnemu, a następnie temperaturę topnienia tej samej sustancji w dłuższej rurce, pod znanym nam, zwiększonym, ciśnieniem.

Niezależnie od błędów skali stosowanego termometru oznaczona różnica temperatur krzepnięcia nie mogła zawierać dużego błędu. Wielkość jego zależy tu od czułości stosowanego termometru i precyzji odczytu temperatury.

Stosowane przez nas rurki były grubościenne, o średnicy wewnętrznej ok. 2 mm., długościach 360 i 180 mm. Nad powierzchniami cieczy w obu rurkach pozostawiliśmy ok .trójcentymetrowe słupki powietrza, którego też nie wypędzaliśmy ze stosowanej cieczy.

Oziębienie osiągaliśmy wprowadzając rurki, końcami wypełnionymi cieczą, na ok. 10 cm do mieszaniny lodu z chlorkiem sodowym, wywołując tym, po kilku minutach zakrzepnięcie benzenu w części zanurzonej. Następnie rurki, ściśnięte z sobą pierścieniem kauczukowym, umieszczaliśmy w pięciolitrowym szklanym słoju, zawierającym wodę. W słoju tym znajdowało się poza tym mieszadło, poruszane motorkiem i termometr (Nr 18960, o skali od — 10 do + 10° C, firmy Tischer & Co, Ilmenau), zbadany przez turyngski urząd miar w r. 1943, z dokładnością skali 0,01° C w granicach 0° — +10° C, z podziałką na dziesiąte części stopnia. Kulka termometru była umieszczona na poziomie dolnych części obu rurek.

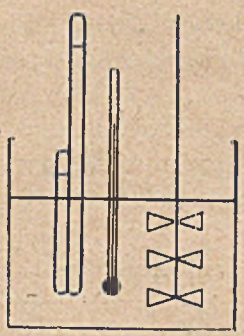
Zestawienie przyrządów pokazane jest na rys. 2.

Temperatura wody w słoju regulowana była dodawaniem kawałków lodu, początkowa wynosiła ok. + 4° C.

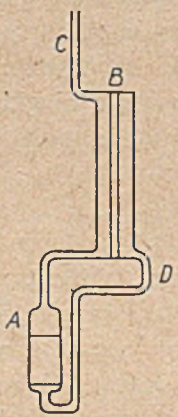
Przed rozpoczęciem właściwych pomiarów oraz po ich zakończeniu przeprowadziliśmy dwa pomiary kontrolujące, oznaczając temperatury krzepnięcia w obu rurkach pod ciśnieniem normalnym, czyli bez ogrzewania dłuższej rurki. Topnienie następowało w obu rurkach jednocześnie, temperatury topnienia pod ciśnieniem normalnym oznaczyliśmy na 5,6° C. Gdy rozpoczynał się proces topnienia przy powierzchni zanurzenia, bardzo powoli podnoszono temperaturę jeszcze o 0,05° do 0,1°, co dawało powolne topienie się benzenu ,trwające około 20 minut. W czasie topnienia temperatura kąpieli pozostawała stała, chyba, że proces urywał się, wtedy trzeba ją było trochę podwyższyć. Za temperaturę topnienia przyjmowano temperaturę, w której zanikała ogromna większość kryształów, pozostawiając ewentualnie jeden lub dwa ostatnie, utrzymujące się dłużej od wszystkich pozostałych. Cały proces topienia się benzenu od linii zanurzenia do dna rurki dokonywał się w obszarze maksimum 0,1°, często 0,05°.

Ogrzewanie dłuższej rurki z benzenem prowadzone było w dwóch częściach pracy dwoma różnymi sposobami.

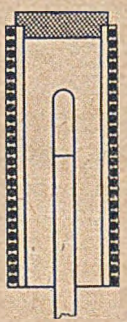
1) Ogrzewanie cieczą o znanej temperaturze wrzenia. Ogrzewacz tu stosowany przedstawiony jest na rys. 3. Grzejnik elektryczny doprowadza do wrzenia ciecz w bulierze A, kondensujące się opary utrzymują



Rys. 2.



Rys. 3.



Rys. 4.

wewnętrzną rurkę B w temperaturze wrzenia użytej cieczy pod ciśnieniem atmosferycznym, C jest chłodnicą powietrzną, D odprowadza skropliny z powrotem do buliera A. Do wnętrza rurki B można wprowadzić od dołu przeznaczoną do ogrzewania część rurki z benzenem (górny otwór był wtedy zatykany) lub od góry termometr dla skontrolowania temperatury wrzenia.

2)Ogrzewanie ogrzewaczem elektrycznym. Utworzony był on z dwóch obwodów drutu oporowego, nawiniętych na rurce szklanej w dwóch warstwach dla równomiernego ogrzewania całości. Działanie

ogrzewacza na różnych natężeniach prądu elektrycznego zostało sprawdzone w warunkach wykonywania doświadczenia z pomocą termometru rtęciowego. Ustawienie rurki badanej w tym ogrzewaczu przedstawia rys. 4, rurkę można było obserwować na całej długości.

W celu sprawdzenia wytrzymałości rurki zawierającej benzen, ogrzaliśmy ją ogrzewaczem elektrycznym, nie mierząc ciśnienia, tak, że temperatura krzepnięcia wyniosła 12° C. Przyjmując wartość stosunku $\frac{\Delta t}{\Delta p}$ według średniego wyniku niniejszej pracy za równą 0,034° C/at, otrzymujemy ciśnienie wewnętrzne ok. 190 atmosfer.

Jako ciecz wrzącą w grzejniku pierwszego typu zastosowaliśmy najpierw anilinę. Dała nam ona w rurce B ogrzewacza temperaturę 180° C i 185° C, w dwóch seriach pomiarów. Ponieważ temperatura ta panowała w części rurki ogrzewanej, zawierającej granicę faz, ciśnienie pary nasyconej benzenu, a więc wewnętrzne rurki, wynosiło odpowiednio 10 at i 11 at (dane o prężności par nasyconych benzenu wzięto z tablic Lange „Handbook of chemistry and physics" Cleveland, 1945, wydanie 29). Oznaczone temperatury krzepnięcia wynosiły 5,9 oraz 5,95° C, stąd spółczynniki $\frac{\Delta t}{\Delta p}$ 0,033 i 0,035.

Ogrzewanie mieszaniną etylonaftalenów dało temperaturę rurki B 258° C, ciśnienie wewnętrzne 33 atmosfery, temperatura krzepnięcia wyniosła 6,7° C, $\frac{\Delta t}{\Delta p} = 0{,}035°$ C/at.

Zastosowanie estru dwumetylowego kwasu orto-ftalowego nie dało pomyślnych wyników, nie osiągnięto stałości temperatury ogrzewacza.

Następnie wykonany został szereg pomiarów z pomocą ogrzewacza elektrycznego.

Dla temperatury ogrzewacza 254° C otrzymano temperaturę krzepnięcia 6,6° C, ciśnienie wewnętrzne 31 atm., stąd $\frac{\Delta t}{\Delta p} = 0{,}033$.

Dla temperatury ogrzewacza 263° C ciśnienie wewnętrzne 34,9 atm., temperatura krzepnięcia 6,7° C, $\frac{\Delta t}{\Delta p} = 0{,}032$.

Ostatnia seria pomiarów przeprowadzona została pod najwyższym ciśnieniem, możliwym do oznaczenia tą metodą, a więc pod ciśnieniem krytycznym benzenu. Odpowiednim dobraniem natężenia prądu w obydwóch obwodach grzejnych i odpowiednim nasunięciem grzejnika na rurkę z benzenem można było w górnej części tej ostatniej otrzymywać długotrwały stan krytyczny (ściślej przedkrytyczny) [1]), np. w ciągu godziny stan rozmytego menisku czyli jasnej plamki w miejscu, w którym znikł menisk lub

stan kłębiącej się mgły, w której, przy najmniejszym przesunięciu grzejnika ku górze, wytwarza się ostra kreska płaskiego menisku.

Ciśnienie krytyczne, wg. uważanych za najwiarogodniejsze pomiarów Young'a, wynosi dla benzenu 47, 89 at. Przy ustalonym stanie przedkrytycznym w górnej części rurki temperatura krzepnięcia wynosiła 7,1° C, $\frac{\Delta t}{\Delta p} = 0{,}032$.

Uzyskane wyniki zestawione są w tabelce.

Temp. ogrzewacza w °C	Typ ogrzewacza	Ciśnienie wewn. atm.	Temp. krzepn. °C	$\frac{\Delta t}{\Delta p}$ °C/atm.
—	—	1,0	5,6	—
180	I	10,0	5,9	0,033
185	I	11,0	5,95	0,035
258	I	33,0	6,7	0,035
263	II	34,9	6,7	0,032
ok. 290	II	47,9	7,1	0,032

Ostatnie wyniki tabeli są najpewniejsze, bo odpowiadają największemu przyrostowi temperatury krzepnięcia, błąd względny jest więc tu najmniejszy. Średnia arytmetyczna wszystkich spółczynników $\frac{\Delta t}{\Delta p}$ wynosi 0,0334° C/at, w zbadanym obszarze ciśnień spółczynnik ten zachowuje wartość stałą w granicach błędów doświadczenia.

Osiągnięcie ciśnienia krytycznego benzenu zakończyło w naszych pomiarach możliwości oznaczania tą metodą ciśnienia wewnętrznego. Literatura poświęcona badaniom temperatur krzepnięcia pod różnymi ciśnieniami jest obfita. Benzen też był obiektem badań i to w znacznie szerszym zakresie ciśnień niż nasz. Wydaje nam się jednak, że w dziedzinie tej prowadzono tylko pomiary bezwzględne.

Nie podajemy tu zestawienia tych prac, gdyż zostało to niedawno dokonane przez P. W. Bridgman'a [2]) w obszernej pracy poświęconej stosowaniu wysokich ciśnień.

Na podstawie pomiarów jednego z nas (W. Świętosławskiego), przeprowadzonych w Pittsburgh'u, wartość $\frac{dt}{dp}$ dla benzenu wynosiła 0,033° C/atm pod ciśnieniem 1 atmosfery.

Th. W. Richards i współpracownicy [3]) podają dla tego samego ciśnienia wartość 0,029° C/atm, dla benzenu pozbawionego powietrza.

Zakład Chemii Fizycznej
Politechniki Warszawskiej

Streszczenie.

1. Opracowano metodę porównawczą oznaczania temperatur krzepnięcia pod różnymi ciśnieniami.

2. Metodą porównawczą oznaczono stosunek przyrostu temperatury krzepnięcia do przyrostu ciśnienia dla benzenu, w obszarze ciśnień od normalnego do ciśnienia krytycznego benzenu.

SUMMARY.

1. The comparative method of determining the coefficents $\frac{dt}{dp}$ for the change of melting points with pressure has been described.

2. The coefficent $\frac{dt}{dp}$ for benzene has been determined for the range of pressures from 1 atm. to 48 atm. The mean value 0,033° C/atm. has been found for that range of pressures. In this case the melting temperature of benzene found in the lower portion of the tube has been measured under the pressure of sturated vapors established in the upper part of the same tube, heated to a given temperature which successively was changed from 15° C to 290° C.

PRZYPISY.

1) W. Świętosławski, Roczniki Chem. **19**, 375, (1939); 2) P. W. Bridgman, Reviews of Modern Physics, **18**, 1—97, (1946); 3) Th. W. Richards, E. K. Carver, W. C. Schumb, J. Amer. Chem. Soc., **41**, 2019, (1919).

WITOLD ROMER.

STUDIUM DOŚWIADCZALNE ROZDZIELCZOŚCI NEGATYWU FOTOGRAFICZNEGO*).

Experiments on the Resolution of Photographic Negativs.

(Otrzymano dn. 26. IX. 1947)

PODSTAWOWE POJĘCIA TEORETYCZNE.

Rozdzielczość obrazu fotograficznego.

Przez termin „rozdzielczość"**) rozumiemy cechę obrazów fotograficznych, od której zależy ilość szczegółów widocznych w obrazie.

Rozdzielczość wyrażamy zazwyczaj ilościowo w liniach na milimetr. Ten sposób wyrażania opiera się na konwencjonalnej metodzie pomiaru rozdzielczości przez fotografowanie „deseniu wzorcowego" ***) złożonego z jasnych i ciemnych linii. Ten sam deseń jest powtarzany w różnych wielkościach i graniczna ilość linii na milimetr obrazu, powyżej której poszczególne linie nie są już wdoczne na negatywie, jest przyjęta jako miara rozdzielczości.

Rozdzielczość zależy od szeregu czynników, jak rodzaj i kontrast deseniu wzorcowego, doskonałość obrazu optycznego, rzuconego przez objektyw, rozproszenie światła w emulsji fotograficznej i ziarnistość negatywu. Dla określonego deseniu wzorcowego rozdzielczość zależy już tylko od dwóch elementów, tj. objektywu i emulsji fotograficznej. Mówimy zatem o rozdzielczości zespołu film-objektyw.

Dla dalszej dyskusji możemy czynniki, od których zależy rozdzielczość zespołu film-objektyw, sprowadzić do dwóch podstawowych parametrów, a mianowicie do niezbieżności obrazu optycznego i ziarnistości negatywu fotograficznego.

---

*) Podczas wojny podjęto w Anglii teoretyczne prace nad zagadnieniami związanymi z fotografią lotniczą. Opisana poniżej praca stanowi część tych badań. Dalsza część tych prac wykonywanych równolegle, na którą autor powołuje się wielokrotnie w tekście, została publikowana przez Selwyna i Tearle.

**) Termin „rozdzielczość" wprowadzono w analogii do angielskiego „resolution" zamiast używanego dotąd określenia „zdolność rozdzielcza". Rozdzielczość bowiem jest wielkością zależną od wielu zmiennych i waha się w szerokich granicach. Termin „zdolność rozdzielcza" kojarzy się zaś raczej z wielkością niezmienną, charakterystyczną dla pewnego instrumentu lub materiału. Nazwę tę proponuje się zachować dla rozdzielczości w określonych warunkach granicznych, np. zdolnością rozdzielczą emulsji fotograficznej, nazwiemy jej rozdzielczość zmierzoną, w warunkach optymalnych tj. w styku, bez użycia objektywu.

***) Termin „deseń wzorcowy" wprowadzono zamiast angielskiego „test object".

Niezbieżność obrazu optycznego.

Możemy założyć, że idealny obraz punktu świecącego byłby punktem matematycznym. Dzięki falowej naturze światła oraz aberacjom objektywu otrzymujemy zamiast tego plamkę o charakterystycznym rozkładzie jasności (plamka nieostrości). Obraz taki nazwiemy obrazem niezbieżnym.

Obraz taki rzucony na mleczne medium emulsji fotograficznej ulega dalszemu rozproszeniu, przy czym rozmiary plamki się powiększają i rozkład jasności ulega zmianie. W rezultacie otrzymujemy niezbieżność wewnętrznego obrazu optycznego w emulsji fotograficznej [14]).

Funkcja redukcji kontrastu.

W wyniku niezbieżności obrazu optycznego zarysy konturów stają się mniej ostre, a kontrast drobnych szczegółów będzie się zmniejszał tym bardziej ,im mniejsze szczegóły będziemy brać pod uwagę. To zmniejszanie kontrastów drobnych szczegółów, prowadzące ostatecznie do ich zanikania, jest najbardziej istotnym i dostępnym dla ujęcia ilościowego wynikiem niezbieżności obrazu.

Ilościowe ujęcie zagadnienia upraszcza się znacznie, gdy rozpatrywać będziemy desenie wzorcowe o sinusoidalnym rozkładzie jasności. W deseniu takim jasność mierzona wzdłuż prostopadłej do linii deseniu będzie wyrażona wzorem:

$$I = I_0 + I_0 m \sin 2\pi Rx \qquad (1)$$

przy czym stała m przybiera wartości w granicach od O—1 dla kontrastu zmieniającego się od O — ∞, R przedstawia ilość cykli na jednostkę długości, czyli odpowiada rozdzielczości, zaś x jest zmienną. Wyniki uzyskane dla takich deseni będą również w przybliżeniu ważne dla innych typów deseni. Ścisła analiza dla innych deseni może być przeprowadzona stosując rozwinięcia Fouriera.

Jak wykazał Frieser [1]) właściwością deseni sinusoidalnych jest, że obraz ich zniekształcony przez dowolnego typu rozproszenia światła zachowuje zawsze kształt sinusoidalny, a tylko aplituda ulega zmniejszeniu.

Zamiast równania (1) otrzymamy:

$$I = I_0 + I_0 m p \sin 2\pi Rx \qquad (2)$$

przy czym p, współczynnik zmniejszenia kontrastu jest zależny od R. Funkcja p = f (R) jest funkcją charakterystyczną niezbieżności obrazu optycznego. Nazywamy ją funkcją redukcji kontrastu.

W rozważaniach obrazów fotograficznych kontrast wyrażamy zazwyczaj logarytmami

$$\Delta = \log I_1/I_2$$

gdzie 1_1, i 1_2 są to jasności najjaśniejszej i najciemniejszej części obrazu.

Między tymi dwoma sposobami przedstawienia kontrastu zachodzi zależność:

$$mp = \frac{10^{\Delta} - 1}{10^{\Delta} + 1}$$

Dla wartości Δ nie przekracających 0,9 otrzymujemy zależność przybliżoną $m\,p = \Delta$
czyli

$$\Delta = f(R)\,m \qquad (3)$$

Równanie to przedstawia kontrast obrazu optycznego. Kontrast obrazu fotograficznego ΔD otrzymamy mnożąc powyższą wartość przez γ, współczynnik kontrastu emulsji fotograficznej.

$$\Delta D = \gamma\, m\, f(R) \qquad (4)$$

Dotychczas nie znamy przebiegu funkcji f (R) z bezpośredniego pomiaru. Dla znanych rozkładów światła w plamce nieostrości można jednak jej kształt obliczyć. Również pośrednio na podstawie pomiarów wizualnej i fotograficznej zdolności rozdzielczej objektywu można ją w przybliżeniu określić, jak to podają S e l w y n i T e a r l e [6]).

Na wykresie fig. 1 krzywe A i A' przedstawiają prawdopodobny przebieg tej funkcji uwzględniając sumaryczną niezbieżność spowodowaną właściwościami emulsji i objektywu dla dwóch objektywów o różnym stopniu korekcji *). Funkcja została przedstawiona w postaci logarytmicznej

$$\log \Delta = \log f(R) + \log m$$

co jest wygodne przy dalszych rozważaniach. Zmniejszenie kontrastu deseniu wzorcowego, czyli współczynnika m spowoduje równoległe przesunięcie obu krzywych w kierunku pionowym, dając krzywe B i B'.

---

*) Funkcja A' została otrzymana przez równoległe przesunięcie krzywej A odpowiadające zmniejszeniu stopnia korekcji. Z reguły zmiana stopnia korekcji będzie powodować zmianę kształtu funkcji. Dla ogólnych tylko rozważań, którym ten wykres ma służyć, można te różnice pominąć.

Funkcje widoczności owe szczegółów w obrazie ziarnistym.

Szczegóły obrazu względnie linie deseniu wzorcowego przestają być dostrzegalne dla oka, gdy kontrast ich spadnie poniżej pewnej wartości granicznej. Dla obrazów optycznych o strukturze zupełnie gładkiej, przyjmując optymalne zwiększenie obrazu przy oglądaniu, granica ta będzie wyznaczona przez fizjologiczną zdolność rozróżniania kontrastów, przez oko ludzkie, (która w korzystnych warunkach wynosi około 1—2%). Gdy jednakże na obraz szczegółu nałoży się ziarnistą strukturę emulsji fotograficznej, kontrast szczegółu musi być wielokrotnie powiększony, aby był widoczny.

Według Selwyna [4]) ziarnistość wywołanego obrazu fotograficznego może być ilościowo zdefiniowana w następujący sposób. Gdy przy pomocy mikrofotometru będziemy mierzyć gęstość optyczną małych pól o powierzchni a na równomiernie zaczernionej próbce o średniej gęstości D_0, stwierdzimy, że zmierzone wartości będą wahać się dokoła wartości. D_0 w granicach tym szerszych im mniejsze a. Prawdopodobieństwo znalezienia gęstości w granicach między D i D + dD jest z dość dobrym przybliżeniem określone równaniem:

$$P_{(D,\,dD)} \sqrt{\frac{a}{\pi G^2}}\, e^{-(D-D_0)^2 a/G^2}\, dD$$

Jest to modyfikacja równania Gaussa. Wielkość „ziarnistości" wyrażona jest ilościowo przez wartość stałej G.

Jak to zostało uzasadnione rozumowaniem matematycznym, a następnie poparte eksperymentalnie przez Romera i Selwyna [7]), odstęp linii obrazu deseniu wzorcowego na granicy widoczności jest wprost proporcjonalny do G. Selwyn przypuszczał pierwotnie, że również kontrast deseniu o stałej wielkości jest wprost proporcjonalny do G. Pomiary przeprowadzone przez autora niniejszej pracy wykazały jednak, że uproszczenie to nie jest uzasadnione i zależność jest lepiej przedstawiona równaniem:

$$\Delta D = k\,(GR)^{3/4} \qquad (5)$$

gdzie k jest stałą wizualną [[6]) str. 499].

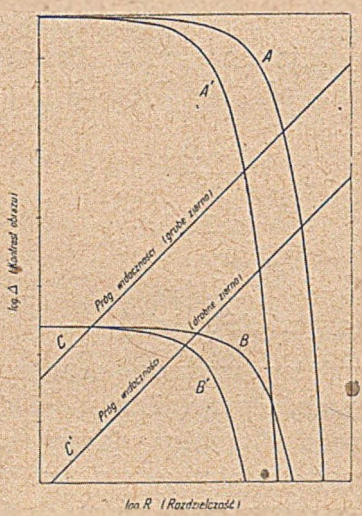
Na granicy widoczności deseniu wzorcowego w obrazie fotograficznym kontrasty przedstawione w równaniach (4) i (5) są sobie równe. Mamy zatem:

$$\gamma\, m\, f(R) = k\, GR^{3/4} \qquad (6)$$

Równanie (6) możemy rozwiązać graficznie. Mianowicie wykreślamy zależności (4) i (5). Odcięta ich punktu przecięcia przedstawia szukaną rozdzielczość. Na fig. 1. zadanie to zostało rozwiązane po zlogarytmowaniu obu równań. Proste C i C' przedstawiają granicę widoczności deseniu na dwóch materiałach o różnej ziarnistości, zaś krzywe A i A' oraz B i B' kontrasty obrazu optycznego.

WPŁYW ZIARNISTOŚCI i NIEZBIEŻNOŚCI OBRAZU NA ROZDZIELCZOŚĆ.

Powiększenie rozdzielczości obrazu fotograficznego może być osiągnięte na dwóch drogach, a mianowicie albo przez zmniejszenie niezbieżności obrazu lub też ziarnistości emulsji. Równanie (6) pozwala nam na zanalizowanie znaczenia tych dwóch czynników w poszczególnych wypadkach. Pomimo, że funkcje wchodzące w skład tego równania są jeszcze mało znane, już na podstawie przybliżonego ich kształtu przedstawionego



Rys. 1.

na fig. 1. można dojść do pewnych ogólnych wniosków. Krzywe A i A' odpowiadają wysokiemu kontrastowi deseniu wzorcowego, zaś B i B' deseniowi o bardzo małym kontraście. Proste C i C' przedstawiają granicę widoczności deseniu wzorcowego na tle ziarnistym, C odpowiada wysokiej, zaś C' niskiej ziarnistości.

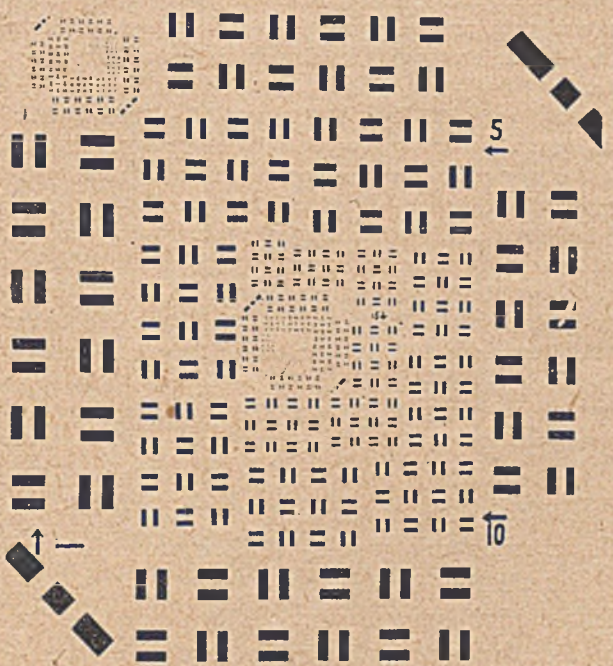
Z wykresu wnioskujemy (a), że różnice rozdzielczości spowodowane różnicą niezbieżności obrazu optycznego maleją dążąc do zera, gdy kontrast deseniu wzorcowego maleje. Również zauważymy (b), że przy zwiększającej się ziarnistości różnice rozdzielczości dla różnych objektywów

o różnym stopniu korekcji też maleją dążąc do zera. Wreszcie widzimy (c), że stosunek rozdzielczości otrzymanych określonym objektywem dla silnie i mało kontrastowych deseniów jest wyższy dla emulsji drobnoziarnistych niż dla gruboziarnistych.

Wszystkie te wnioski zależą od wielkości stałych określających kształt i wzajemne położenie krzywych i prostych na wykresie 1. Wykres ten jest znacznym uproszczeniem. Z reguły bowiem krzywe dla kombinacyj o różnej rozbieżności będą się różnić kształtem i możemy spodziewać się tylko przybliżonej zgodności.

Część doświadczalna:

Celem pracy było zmierzenie rozdzielczości obrazu dla szerokiego zakresu kontrastów deseniu wzorcowego przy użyciu szeregu objektywów różniących się znacznie definicją obrazu oraz emulsyj o różnej ziarnistości.



Rys. 2.

Deseń wzorocowy użyty do pomiarów przedstawiony jest na rys. 2. Elementem tego deseniu zaproponowanego przez Cobba (18) są dwa ciemne prostokąty przedzielone jasnym paskiem. Odwrotność odległości między środkami obrazów prostokątów mierzonych na obrazie deseniu została przyjętą jako miara rozdzielczości. Odległość między objektywem a de-

seniem wzorcowym dzielona przez odległość prostokątów mierzoną na deseniu wzorcowym, jest miarą rozdzielczości kątowej i wyraża się w ilości linij na radian.

W celu zastosowania statystycznej metody pomiaru rozdzielczości dającej zwiększoną dokładność, tablica desęniów wzorcowych zawiera grupy po 12 elementów identycznej wielkości. Wielkość elementu w grupach zmienia w postępie geometrycznym w stopniach 10%-wych w granicach od 1:68. Tablice te skopiowano na błyszczącym papierze w różnych kontrastach w granicach Δ D od 0.01 do 1.94.

Tablice fotografowano za pomocą specjalnego aparatu wykonanego z metalu, który zapewniał dokładne zachowanie odległości między objektywem a filmem.

Do doświadczeń użyto następujących objektywów dających obrazy różnej jakości. Tylko osiowe obrazy były badane.

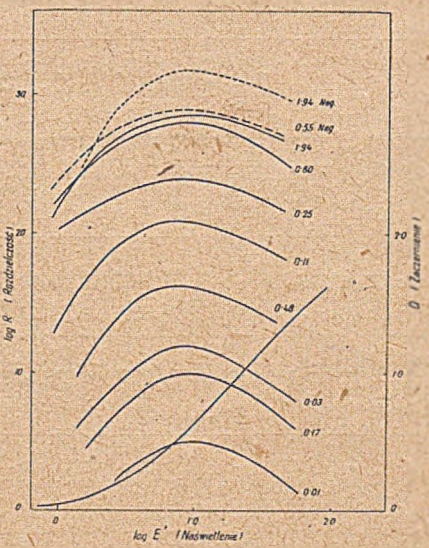
1. Anastygmat Hilgera F 105 mm f/6. Apochromat kwarcowo-fluorytowy o specjalnej konstrukcji dający możliwie najlepszą korekcję aberacyj na bardzo małym polu przyosiowym. Objektyw ten przedstawia najlepszą, dziś osiągalną definicję przy danym otworze czynnym. Używany był przy pełnym otworze.
2. Anastygmat Rossa, -X-Press F 50 mm f/3.5 — jako przedstawiciel objektywów do kamer małoobrazkowych. Objektyw był używany przysłonięty do f/8. Taki otwór czynny jest polecany jako dający najlepszą definicję.
3. Anastygmat Dallmayera — Pentac F 203 mm f/2.9 jako przedstawiciel objektywów lotniczych. Objektyw ten przy pełnym otworze wykazuje silną aberację sferyczną zewnętrznej zony, dającą świetlne halo o średnicy około 1.5 mm dokoła obrazu punktu, podobnie do objektywów miękko rysujących. Halo to praktycznie znika przy f/4. Objektyw ten był używany przy f/4 oraz f/11. Przysłona f/11 daje najlepszą definicję możliwą dla tego objektywu.
4. Objektyw teleskopowy F 150 mm f/6 specjalnie skonstruowany szereg lat temu w laboratorium Kodaka, — obarczony dość silną aberacją sferyczną.

Do doświadczeń użyto filmów Kodak Microfile oraz Kodak Super XX, których ziarnistość różni się znacznie.

Naświetlenia zmieniano według skali czasowej o postępie geometrycznym w granicach 2 — 80 sek.

Rozdzielczość odczytywano przy takim powiększeniu, przy którym najdrobniejszy deseń wzorcowy był widoczny. To optymalne powiększenie zmienia się w szerokich granicach w zależności od kontrastu deseniu wzorcowego definicji obrazu optycznego oraz ziarnistości emulsji. W celu znalezienia w każdym wypadku najkorzystniejszych warunków używano mikroskopu powiększającego 50 razy oraz szeregu szkieł powiększających o zmniejszającej się sile aż od powiększenia dwukrotnego. We wszystkich wypadkach odczyty wykonywano na próbkach w kontakcie ze szkłem mlecznym.

Wyniki pomiarów rozdzielczości przedstawiono graficznie w zależności od naświetlenia wstawiając jako rzędne numery porządkowe odczytanej granicznej grupy deseniów wzorcowych (czyli log. rozdzielczości), jako odcięte zaś logarytmy czasu naświetlenia. Fig. 3 jest przykładem takiego wykresu. Cyfry podane przy krzywych oznaczają kontrast deseniu wzorcowego. Otrzymane krzywe wykazują bardzo wyraźne maximum.



Rys. 3.

Na tym samym wykresie wniesiono również zaczernienia tła zmierzone na próbkach, otrzymując w ten sposób krzywą charakterystyczną emulsji. Pozwala to na odczytanie wartości kontrastu emulsji γ oraz zaczernienia (D) dla maximum rozdzielczości.

Przez porównywanie otrzymanych wykresów stwierdzono, że wartości D i γ dla maximum rozdzielczości nie zmieniają się widocznie ze zmianą kontrastu deseniu, ani też jakości objektywu i zależą w pierwszej mierze od typu emulsji. Dla SXX znaleziono D = 0.64 oraz γ = 1.05, zaś dla Microfile D = 1.05 i γ = 2.5.

Ziarnistości (G) zmierzone przy tych zaczernieniach metodą Romera i Selwyna [7]) wynoszą 1.0 dla SXX oraz 0.3 dla Microfile.

Rozdzielczości znalezione w wyniku pomiarów zestawione są w tablicy I. Cyfry w nawiasach przedstawiają rozdzielczości kątowe w liniach na radian.

Na wykresie fig. 4 przedstawiono zależność między logarytmem rozdzielczości a kontrastem deseniu wzorcowego.

Tablica 1.

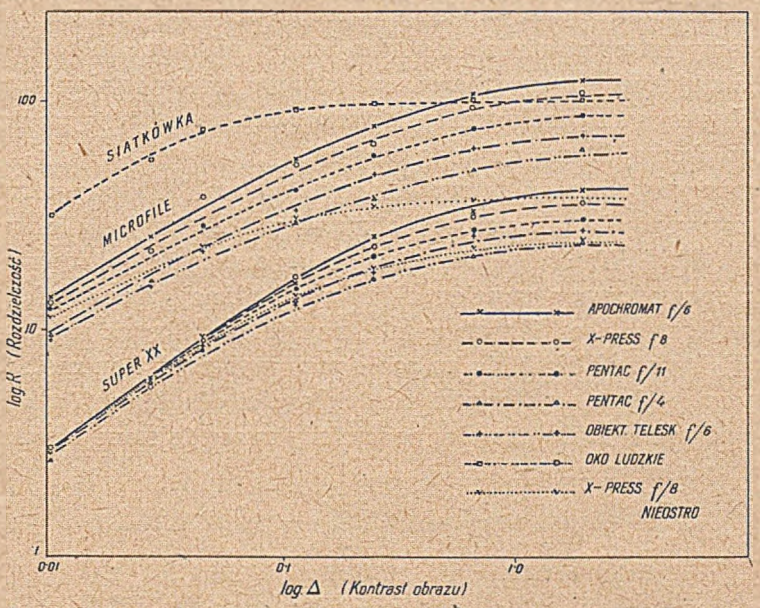
Wyniki pomiarów rozdzielczości. W nawiasach rozdzielczość kątowa.

Kontrast deseniu wzorcowego Δ D	Apochromat 150 mm f/6		Obiekt. telesk. 150 mm f/6		X — Press 50,8 mm f/8		X — Press 50,8 mm f/8 nieostro		Pentac 203 mm f/11		Pentac 203 mm f/4		Oko ludzkie
	microf.	sxx	microf.	sxx	microf.	sxx	microf.	sxx	microf.	sxx	microf.	sxx	
1.94	125 (13100)	41 (4300)	71 (10600)	27.2 (4100)	108 (5450)	35.5 (1780)	36	25	87 (17400)	30.8 (6250)	64 (12600)	24.2 (4850)	103 (2340)
0.66	107 (11200)	33 (3450)	62 (9300)	25.7 (3850)	96 (4800)	32 (1600)	34	23	75 (15000)	27.8 (5650)	50 (10100)	21 (4200)	102 (2320)
0.245	77 (8100)	26 (2730)	48 (7200)	17.8 (2670)	65 (3250)	23 (1150)	33	18.1	58.5 (11700)	20.7 (4200)	37.0 (7400)	17.0 (3400)	98 (2220)
0.115	56 (5900)	16.2 (1700)	33.5 (5000)	13.0 (1950)	53 (2650)	17 (850)	30.7	14.0	40.5 (6100)	15 (3050)	29.5 (5900)	13.5 (2700)	93 (2110)
0.045	37 (3900)	9.2 (960)	22.2 (3370)	8.4 (1260)	37.5 (1880)	9.0 (450)	23.8	9.0	28.4 (5680)	8.2 (1630)	20.7 (4140)	8.8 (1760)	77 (1750)
0.027	25.5 (2700)	6.0 (630)	15.0 (2250)	5.8 (870)	22 (1100)	5.5 (278)	16.3	6.6	21.0 (4200)	5.9 (1200)	16.3 (3250)	5.9 (1160)	56.2 (1270)
0.01	13.5 (1426)	—	9.0 (1350)	3.05 (460)	13.4 (670)	3.0 (180)	11.5	2.8	12.5 (2500)	2.9 (590)	9.3 (1860)	2.6 (520)	31.5 (715)
1.94 neg.	154	56	88	37.5	148	64	36.5	30.0	118	50	93	33	94
0.55 neg.	117	40	70	29.0	96	35	34	24.8	84	32	61	23	97
0.6 neg. (interpolowane)	118	42	72	29.5	108	40	—	—	86	33	65	23.5	—

Rozdzielczość uzyskana za pomocą deseniu kontaktowego (negat) kontrast 0.6 microfile — 185
SXX — 51

W celu porównania zmierzono też rozdzielczość oka ludzkiego dla tej samej serii tablic wzorcowych, obserwując je przy jasności 6.500 luxów z odległości 180 cm. Podane wyniki są średnią wartości znalezionych przez 10 obserwatorów.

Zakładając ogniskową oka równą 22,7 mm, obliczono rozdzielczości na siatkówce oka i umieszczono w ostatniej kolumnie tablicy I oraz w wykresie fig. 4.



Rys. 4.

Uważano również za pożądane porównać rozdzielczości uzyskane przy pomocy deseniu wzorcowego kopiowanego w kontakcie na używanych emulsjach z rozdzielczościami uzyskanymi przy użyciu objektywów. Rozdzielczości uzyskane w kontakcie przedstawiają bowiem najwyższą osiągalną wartość dla danej emulsji, czyli zdolność rozdzielczą emulsji. Jedyny posiadany deseń wzorcowy dostatecznie doskonały do tego celu, sporządzony na płycie M. R. przy użyciu objektywu mikroskopowego, był obrazem negatywnym deseniów użytych w niniejszej pracy i kontrast jego wynosił 0,6. Aby umożliwić bezpośrednie porównanie wyników sporządzono dwa negatywne desenie wzorcowe o kontraście 0,55 i 1,94. Rozdzielczości uzyskane przy pomocy tych deseniów dla badanych objektywów, oraz wartości rozdzielczości interpolowane dla kontrastu deseniu 0,6 umieszczono w trzech najniższych rzędach tablicy I. Rozdzielczości uzyskane za pomocą deseniu kontaktowego podane są poniżej w tablicy I.

DYSKUSJA WYNIKÓW:

Zgodnie z pierwszym wnioskiem rozumowania teoretycznego (a) winniśmy oczekiwać, że na tym samym filmie różnice rozdzielczości, spowodowane różną jakością objektywów będą się zmniejszały przy zmniejszającym się kontraście deseniu. Wyniki doświadczalne w całej pełni potwierdzają ten wniosek. Krzywe rozdzielczości dla różnych objektywów na fig. 4 zbiegają się bardzo wyraźnie w miarę zmniejszania się kontrastu. Dla filmu SXX nawet pokrywają się zupełnie przy najniższym kontraście.

Możemy zatem powiedzieć, że dla bardzo niskich kontrastów ziarnistość staje się głównym czynnikiem, od którego zależy rozdzielczość. Właściwości objektywu są praktycznie bez znaczenia nawet w wypadku objektywu o ogniskowej 20 cm, użytego przy f/4.

Zauważymy również, że zgodnie z wnioskiem (b) odstęp pionowy pomiędzy krzywymi dla różnych objektywów jest większy dla filmu Microfile, niż dla SXX. Wniosek (c) orzeka, dla tego samego objektywu różnice wyników, spowodowane użyciem filmów o różnej ziarnistości, maleją z rosnącym kontrastem. Rzeczywiście krzywe dla różnych emulsyj, a tego samego objektywu zbliżają się ku sobie przy wyższych kontrastach. W tablicy poniżej podane są stosunki rozdzielczości dla Microfile i SXX dla deseniu o najniższym kontraście, podzielone przez te same stosunki, obliczone dla wysokiego kontrastu.

Tablica II

Apochromat Hilgera	105	mm	f/ 6	1,48
X Press	50,8	mm	f 8	1,45
Pentac	203	mm	f/11	1,49
„	203	mm	f/ 4	1,30
Obiektyw teleskopowy	150	mm	f/ 6	1,48
średnio				1,44

Widzimy, że średnio różnica filmu powoduje przy niskim kontraście 1,44 razy tak wielką różnicę rozdzielczości, jak przy wysokim kontraście.

Ze schematycznych krzywych rys. 1 należałoby się jednak spodziewać znacznie większej różnicy, mianowicie stosunek rozdzielczości winien być w przybliżeniu 1:6. Znaczy to, że krzywe fig. 1 nie odpowiadają rzeczywistym stosunkom. Aby sprawdzić, czy przewidziany stosunek rozdzielczości można uzyskać przez odpowiednią zmianę kształtu krzywych redukcji kontrastu, wykonano pomiary rozdzielczości XPress przy f/8 nastawionego nieostro przez przybliżenie objektywu o 0,35 mm do filmu. Krzywa redukcji kontrastu dla takiego obrazu powinna mieć silnie załamany kształt. Krzywa będzie dość pozioma dla małych, a bardzo stroma dla wysokich rozdzielczości [6]), a zatem, jak to można wydedukować z fig. 1,

stosunek rozdzielczości dla wielkiego i małego kontrastu winien być wysoki. Rzeczywiście dla obrazu nieostrego znajdujemy stosunek rozdzielczości dużo większy, mianowicie 1:2,5. Nie dochodzimy jednak jeszcze do wartości stosunku przewidzianej przez krzywe schematyczne fig. 1, skąd wnosić można, że krzywe te nie dość dokładnie odpowiadają rzeczywistości.

Wartości rozdzielczości uzyskane przy pomocy najlepszych objektywów są znacznie niższe od uzyskanych przy pomocy kontraktowego deseniu wzorcowego, zwłaszcza dla filmu drobnoziarnistego. Mała stosunkowo różnica rozdzielczości między objektywem Hilgera i XPress zdaje się wskazywać, że zbliżamy się do teoretycznej granicy rozdzielczości objektywów i ugięciu światła należałoby przypisać różnice wyników występujące, gdy wzór kopiujemy w styku na emulsji, względnie projektujemy jego obraz przy pomocy objektywu. Wyniki te wskazywałyby, że wpływ rozproszenia światła w emulsji na rozdzielczość jest niezbyt wielki, jeśli nie maskuje on zupełnie efektu ugięcia światła w objektywie.

Cała ta dziedzina nie jest jeszcze dostatecznie poznana i dalsze prace doświadczalne są pożądane. Dalsza analiza wymaga lepszej znajomości przebiegu krzywych redukcji kontrastu oraz krzywych granicznych widoczności szczegółów. Należy również pamiętać, że teoria dotyczy sinusoidalnych deseniów wzorcowych i możemy oczekiwać tylko przybliżonej zgodności z teorią przy stosowaniu wzorów tak różnych od teoretycznego, jak deseń Cobba, użyty w obecnych doświadczeniach.

WNIOSKI PRAKTYCZNE.

Uzyskane wyniki są ciekawym przyczynkiem do znajomości pewnych problemów fotografii. Doszliśmy do wniosku, że gdy chodzi o reprodukowanie szczegółów o małym kontraście, ziarnistość jest głównym czynnikiem, od którego zależy rozdzielczość kombinacji film — objektyw. Przy zmniejszającym się kontraście nie tylko maleje wpływ różnic niezbieżności objektywu na rozdzielczość, lecz również ta sama różnica ziarnistości powoduje przy małym kontraście większą różnicę rozdzielczości niż przy dużym. Należy jednak zauważyć, że wpływ niezbieżności objektywu na rozdzielczość zbliża się do zupełnego zaniku dla pospolicie używanych kombinacji film — objektyw dopiero przy znikomo małych kontrastach, leżących blisko granicy rozróżniania kontrastu przez oko ludzkie.

W fotografii lotniczej ogólny kontrast przedmiotu fotografowanego jest mały i szczegóły o bardzo małym kontraście są często ważne. To może tłumaczyć, dlaczego w tym zastosowaniu fotografii nieznaczne już pomniejszenie ziarnistości emulsji odczuwa się często jako poważne poprawienie jakości i definicji obrazu.

Tłumaczy to również korzystne wyniki, uzyskane przy zastosowaniu objektywów o długiej ogniskowej w lotnictwie. Powiększenie długości ogniskowej w pewnym stosunku jest równoważne zmniejszeniu ziarnistości w tej samej proporcji. Winno to zatem powodować polepszenie rozdzielczości nawet w wypadku, gdyby aberacje objektywu były wprost proporcjonalne do długości ogniskowej *). W tym wypadku powiększenie ogniskowej nie powodowałoby powiększenia ostrości obrazu optycznego (powietrznego), wyrażonej w mierze kątowej.

Warunki przeciwne niż w fotografii lotniczej znajdujemy w fotografii reprodukcyjnej (zdjęcia kreskowe), gdzie kontrast fotografowanego przedmiotu jest wysoki. Mokra płyta kolodionowa, używana do takich zdjęć, oznacza się małym rozproszeniem światła, a ziarnistość jej, po wzmocnieniu, jest wysoka. Wyniki uzyskane na tych płytach są znacznie lepsze, niż na suchych płytach żelatynowych o drobniejszym ziarnie, lecz silniejszym rozproszeniu światła **).

Na krzywych rys. 4 można zademonstrować korzyść użycia do badania objektywów deseniu wzorcowgeo o kontraście równym średniemu kontrastowi szczegółów przedmiotu, dla którego fotografowania objektyw jest przeznaczony. Gdy np. porównamy rozdzielczość objektywu Pentac przy f/4 z rozdzielczością XPress nastawionego nieostro, znajdujemy na filmie Microfile przy wysokim kontraście rozdzielczość Pentaca prawie dwa razy większą, niż XPress. Jednakże dla kontrastu niższego niż 0,1 rozdzielczość XPress jest wyższa, niż Pentaca. Należytą ocenę objektywu uzyskujemy jedynie używając deseniu o właściwym kontraście. Ważne to jest zwłaszcza dla objektywów lotniczych, przeznaczonych do fotografowania obrazu mało kontrastowego. Dla oceny ich używa się często deseni o wysokim kontraście, co daje wyniki błędne.

Interesujące jest porównanie rozdzielczości oka ludzkiego z rozdzielczością różnych kombinacyj film — objektyw.

Wysoka wartość rozdzielczości siatkówki jest uderzająca.

Krzywa zależności rozdzielczości od kontrastu jest zupełnie inna dla oka, niż dla fotografii. Gdy rozważać będziemy rozdzielczości kątowe, zauważymy, że Pentac przy f/11 na SXX daje dla deseniów o wysokim kontraście prawie trzy razy większą rozdzielczość, niż oko. Na zdjęciu rozróżnimy szczegóły, dla których dostrzeżenia okiem potrzebna będzie luneta z trzykrotnym powiększeniem. Przy zmniejszającym się kontraście

---

*) Zakładamy tu, że niezbieżność spowodowana przez rozproszenie emulsji może być pominięta w porównaniu z niezbieżnością objektywów lotniczych.

**) Niezbieżność objektywów reprodukcyjnych, które przy użyciu silnie przysłaniamy, jest mniejsza ,niż objektywów lotniczych i rozproszenie światła w emulsji odgrwa tu ważną rolę.

wyższość zdjęcia szybko maleje i przy kontraście mniejszym niż 0.045 gołe oko dostrzeże już więcej szczegółów niż jest widoczne na zdjęciu.

Rozdzielczość oka jest dla wszystkich kontrastów wyższa, niż rozdzielczość objektywu o ogniskowej 50 mm na filmie SXX. Na filmie drobnoziarnistym typu używanego do kamer miniaturowych rozdzielczość dla deseniów o wysokim kontraście będzie prawdopodobnie równa rozdzielczości oka. To może być uważane za pewnego rodzaju uzasadnienie przyjęcia długości ogniskowej 50 mm za dolną granicę ogniskowych używanej w fotografii amatorskiej i, co za tym idzie, usprawiedliwieniem formatu popularnych dziś kamer miniaturowych. Należy jednak pamiętać, że równość ta dotyczy tylko najwyższych kontrastów w spotykanych dla niewielkiego tylko procentu szczegółów obrazu.

Streszczenie.

Z teoretycznej dyskusji nad wpływem poszczególnych czynników na rozdzielczość fotograficzną wynika, że różnice spowodowane różnicami korekcji obiektywów zmniejszają się, gdy kontrast obrazu maleje, a także gdy ziarnistość emulsji rośnie.

Wykonano serię pomiarów rozdzielczości obrazu fotograficznego w zależności od kontrastu deseniu wzorcowego przy użyciu szeregu obiektywów, różniących się znacznie definicją, na dwóch emulsjach o różnej ziarnistości. Otrzymane wyniki potwierdzają przewidywania teoretyczne. Przy bardzo małych kontrastach ziarnistość staje się najważniejszym czynnikiem, określającym rozdzielczość. Ma to znaczenie przy fotografii lotniczej, gdzie zamglenie atmosferyczne zmniejsza kontrast obrazu.

W celach porównawczych przeprowadzono również pomiary rozdzielczości oka ludzkiego.

Summary.

The theoretical discussion of factors controlling the resolution leads to a conclusion that the differences in resolution caused by differences in lens scatter are diminished when the contrast of the photographed detail diminishes and when the graininess of the emulsion increases.

The resolution measurements carried out with a series of lenses for test objects of varying contrast and for two emulsions of widely different graininess have confirmed these conclusions. For test objects of very small contrast the graininess becomes the main factor controlling the resolution. This is of significance in air photography where the contrast is attenuated by haze.

Comparison measurements of visual resolution were also made.

PRZYPISY.

1) H. Frieser. Bestimmung des Auflösungsvermögens photographischer Schichten, Zeits. f. techn. Phys. 1931, 661; 2) H. Frieser. Le pouvoir resolvant des couches photographiques, IX Con. Phot. Paris 1935 207; 3) H. Frieser: Die photographische Auflösung von Strichrastern in Abhängigkeit von der Beschaffenheit der Raster Zeits. Wiss. Phot. 1938, 37, 261; 4) E. W. H. Selwyn: A theory of graininess Phot. Jl. 1935, 75, 571; 5) E. W. H. Selwyn. Experiments on the nature of graininess, Phot. Jl. 1939, 79, 513; 6) E. W. H. Selwyn. J. L. Tearle: The Performance of Aircraft Camera Lenses. Proc. Phys. Soc. 1946, 58, 493—525; 7) W. Romer, E. W. H. Selwyn, An instrument for the measurement of graininess, Phot. Jl. 1943, 83, 17; 8) Van Kreveld, Objective measurements of graininess of photographic materials, Jl. Opt. Soc. Amer. 1936, 26, 170; 9) Van Kreveld, The objective quantitative determination of the graininess of photographic emulsions Jl. Opt. Soc. Amer. 1937, 27, 100; 10) A. Goetz & W. O. Gould, Objective mesaurements of graininess of photographic materials, Jl. Soc. Motion Picture Eng. 1937, 29, 510; 11) W. Goetz & W. O. Gould: Objective measurements of graininess of photographic materials, Jl. Soc. Motion Picture Eng. 1940, 34, 279; 12) O. Sandvik, On the measurement of resolving power of photographic materials, Jl. Opt. Soc. Amer. 1927, 14, 169; 13) O. Sandvik, The dependence of the resolving power of a photographic materials upon the contrast of the object. Phot. Jl. 1928, 68, 313; 14) E. Gretener, Uber Zusammenhänge zwischen der ausseren und inneren Exposition in photographischen Schichten, Zeits. Wiss. Phot. 1939, 38, 248; 15) L. A. Jones & G. C. Higgins: Relation between granularity and graininess of photographic emulsions, Jl. Opf. Soc. Amer. 1945, 35, 435; 16) L. A. Jones & G. C. Higgins, Granularity and graininess of photographic images II, influance of variations in apparatus and the technique of analysis, Jl. Opt. Soc. Amer. 1946, 36, 203; 17) R. Pinoir, Le problème du pouvoir resolvant photographique et la notion de courbe de contraste, Sc. Ind. Phot. 1944, 2—15, 257; 18) P. W. Cobb & F. K. Moss, Journ. Frankl. Instit. 1928, 205, 831.

ALICJA DORABIALSKA

CIEPŁO UWODNIENIA LANGBEINITU.

La chaleur d'hydratation de la langbeinite.

(Otrzymano dn. 30. V. 1947).

Oznaczenie wartości liczbowej ciepła uwodnienia langbeinitu posiada pewne znaczenie zarówno teoretyczne, jak i praktyczne. Z punktu widzenia teoretycznego reakcja:

$$\underset{\text{langbeinit}}{K_2SO_4 \cdot 2\,MgSO_4} + 13\,H_2O = \underset{\text{szenit}}{K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6\,H_2O} + MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$$

może zainteresować ze względu na swój mechanizm. Mechanizm ten daje się rozważać od strony reguły faz, można też starać się ująć zagadnienie w oparciu o energię wiązań.

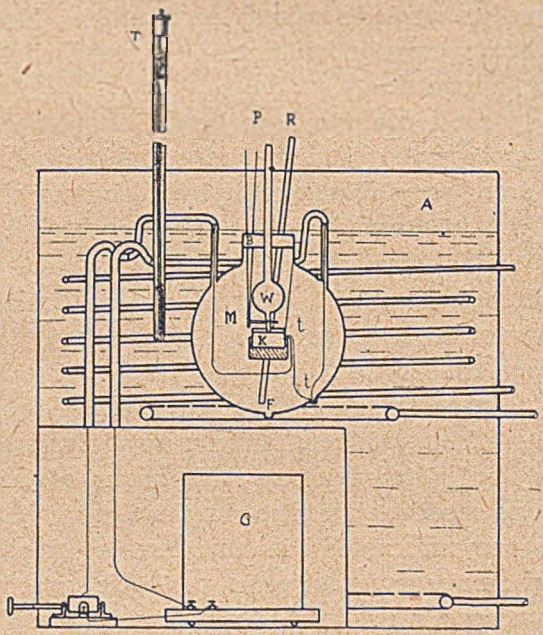
Z punktu widzenia praktycznego langbeinit jest jednym z ważniejszych surowców potasowych. Przemysłowa rola langbeinitu jest poważna, a że najczęściej dotąd przerabiany on był na drodze mokrej, stąd wynika zainteresowanie procesem uwodnienia i jego energetyką.

Prace nad langbeinitem prowadzone były przed wojną w Polsce w dwóch Zakładach Politechniki Lwowskiej: w Zakładzie Technologii Nieorganicznej kierowanym przez prof. T. Kuczyńskiego [1]) i w Zakładzie Technologii Przemysłu Solnego — przez Dr D. Längauera [2]). W pierwszej z tych pracowni inż. T. Piechowicz wykonał [3]) systematyczne badania kinetyki i mechanizmu uwodnienia langbeinitu w warunkach produkcji soli potasowych na skalę przemysłową. W toku swych badań na podstawie obserwacji makro- i mikroskopowych inż. Piechowicz wysunął przypuszczenie, że uwodnienie langbeinitu przebiega w dwóch stadiach: najpierw następuje właściwe uwodnienie siarczanu magnezowo-potasowego, a następnie krystalizacja produktów uwodnienia (szenitu — $K_2SO_4.MgSO_4.6H_2O$ i siedmiowodzianu $MgSO_4.7H_2O$) z roztworu przesyconego. Takie tłumaczenie mechanizmu uwodnienia langbeinitu wywołało dyskusję [4]) i potrzebę dalszych badań w tym kierunku. Ponadto całość zagadnienia wymagała oznaczeń termochemicznych. Inż. T. Piechowicz wykonał orientacyjne oznaczenia ciepła uwodnienia langbeinitu, oceniając rząd tej wielkości na 18 Kkal na mol. Ponieważ proces uwodnienia przebiega powoli, zwykłe oznaczenia kalorymetryczne muszą być obciążone wielką poprawką na promieniowanie. To skłoniło mnie jeszcze w latach 1936—9 do wykonania serii pomiarów mikrokalorymetrycznych, mających na celu ustalenie wartości liczbowej ciepła uwodnie-

nia langbeinitu. We wstępnych próbach orientacyjnych na ten temat pomagali mi pp.: K. Horwathówna i B. Śmielewski. Część doświadczalna pracy była w chwili wybuchu wojny nieomal wykonana. Obecnie, po blisko 10-letniej przerwie, udało mi się wreszcie pracę wykończyć do druku. Jakkolwiek liczby przeleżały w ukryciu las osiem, sądzę, że nie straciły one swej wartości, gdyż o ile mi wiadomo ciepło uwodnienia langbeinitu pozostało dotąd nieoznaczone.

METODYKA.

Pomiary były wykonywane w mikrokalorymetrze adiabatycznym [5]) odpowiednio dostosowanym do celu rozpuszczania substancji stałej w wodzie. Schemat aparatury podaję na rys. 1, gdzie A oznacza zbiornik wodny



Rys. 1.

o określonej temperaturze, M — szklaną kulę mikrokalorymetryczną z termoparą t t' wtopioną jednym końcem w ścianki, K — jest właściwym naczyniem kalorymetrycznym, zawierającym suchy langbeinit, a W — wkraplaczem, doprowadzającym odmierzoną ilość wody. Opis działania mikrokalorymetru pomijam, gdyż nie różni się on w zasadzie od podanego w jednej z dawnych prac naszego Zakładu [6]). Na uwagę zasługuje jedynie sposób prowadzenia pomiaru i szczegóły związane z charakterem badanej reakcji.

Pomiar prowadzony był adiabatycznie, mimo że efekt cieplny uwodnienia langbeinitu jest wybitnie zmienny w czasie: początkowo bardzo znaczny, po kilku lub kilkunastu godzinach maleje do zera. Temperatura początkowa układu ustalana była, jak zwykle, na podstawie zerowego położenia galwanometru, wskazującego równość temperatur zbiornika wodnego i naczyńka kalorymetrycznego. Aby temperatura początkowa trzymała się dobrze dostatecznie długo, należało na dno kuli szklanej do wgłębienia F wrzucić stałego $CaCl_2$ lub sproszkowanego langbeinitu. Langbeinit umieszczony w naczyńku K jest bowiem tak hygroskopijny, że ciągnie wilgoć z kuli szklanej M i powoduje wzrost temperatury układu przed pomiarem właściwym. Po ustaleniu trwałego zera pomiar rozpoczynamy, wlewając przez rurkę R na dno kuli do $CaCl_2$ wodę, odmierzoną w takiej ilości, aby prężność pary nad $CaCl_2$ była równa prężności nad badanym roztworem langbeinitu. Następnie z wkraplacza W, dającego się dowolnie przesuwać w górę i dół, otwierając kran za pomocą nitek P, wlewamy do suchego sproszkowanego langbeinitu żądaną ilość wody, mającą wywołać uwodnienie. Aby woda ta miała istotnie temperaturę soli, trzymana jest przed pomiarem w termostacie, a ponadto wkraplacz jest owinięty folią miedzianą, przylegającą do ścianek kuli szklanej. Dalej już pomiar mikrokalorymetryczny prowadzimy normalnie adiabatycznie, w miarę postępu procesu uwodnienia, ogrzewając zbiornik A tak, aby galwanometr stale zachowywał pozycję zerową i termometr Beckmanna T, umieszczony w zbiorniku, wskazywał przyrosty temperatury naczyńka kalorymetrycznego K na godzinę.

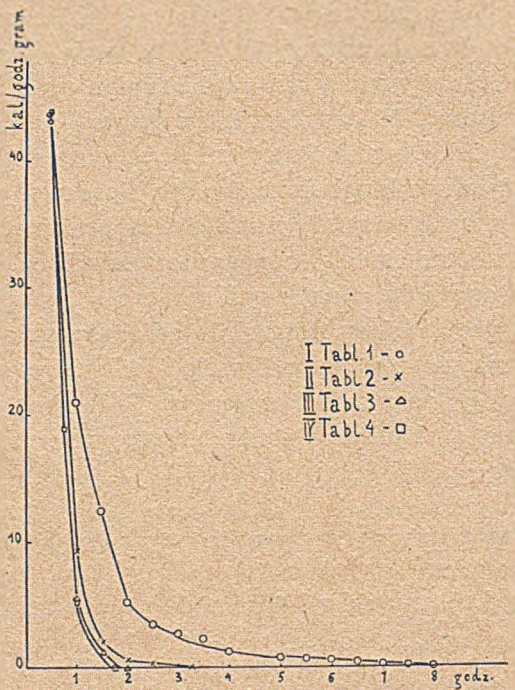
WYNIKI LICZBOWE DOŚWIADCZEŃ.

1. Ciepło uwodnienia i rozpuszczania langbeinitu.

Przedmiotem mych badań był syntetyczny, bezwodny siarczan magnezowopotasowy. Według analizy Zakładu Technologii Przemysłu Solnego Politechniki Lwowskiej preparat zawierał: 56,23% $MgSO_4$, 42,10% K_2SO_4, 1,24% H_2O i 0,67% $MgCl_2$.

Wykonano cztery serie pomiarów mikrokalorymetrycznych, biorąc różne stosunki ilości wody na mol langbeinitu. Przede wszystkim oznaczono właściwe ciepło uwodnienia langbeinitu, odpowiadające stosunkowi stechiometrycznemu według równania podstawowego, tj. 13 moli H_2O na mol $K_2SO_4.2MgSO_4$. Zmierzono poza tym efekty cieplne wywołane dolaniem większych ilości wody, mianowicie pięcio- piętnasto- i dwudziestopięciokrotnie większych niż stechiometryczne. Bieg procesu uwodnienia, a następnie i rozpuszczania podany jest w postaci krzywych I — IV, wy-

kreślonych na rys. 2 w układzie osi: czas w godzinach i efekt cieplny obliczony na godzinę i gram substancji. Krzywa I przedstawia działanie stechiometrycznej ilości wody na langbeinit, krzywa II odpowiada stosunkowi pięcio, III — piętnasto, IV — dwudziestopięciokrotnie większemu. Aby nie zaciemniać rysunku wykreślaniem 12-u krzywych, podaję tylko po jednej, odpowiadającej czterem seriom pomiarów. Zaznaczyć należy, że dla każdej z oddzielnych serii punkty reprodukują się dobrze i krzywe w granicach błędu doświadczenia nakładają się na siebie (stosunkowo najgorzej dla ilości stechiometrycznych). Krzywe wskazują, że proces jest



Rys. 2.

najbardziej rozciągnięty w czasie dla właściwego uwodnienia, przebiegającego w myśl podstawowego równania stechiometrycznego. Użycie większych ilości wody skraca długość trwania doświadczenia. Tutaj można było jeszcze wprowadzić czynnik mieszania. Pomiary moje były jednak prowadzone bez mieszania, gdyż w przypadku stechiometrycznych ilości jest ono niemożliwe ze względu na krystalizację fazy stałej siarczanów, a przy większych ilościach wody, jak wykazała seria doświadczeń, mieszanie nie wpływa na wielkość mierzonego efektu cieplnego, utrudnia natomiast pomiar.

Wyniki liczbowe doświadczeń mikrokalorymetrycznych zestawione są w tablicach 1 — 4. Użyte symbole posiadają znaczenie następujące: N — numer kolejny pomiaru, K kal/stop. — wartość cieplna kalorymetru równa sumie iloczynów mas szkła, miedzi, langbeinitu i wody przez odpowiednie ciepła właściwe, m_1 — waga langbeinitu wziętego do pomiaru, m_2 — waga wody ustalona po pomiarze, τ — czas trwania procesu uwodnienia w godzinach, Δt^0 — ogólny przyrost temperatury układu, Q — efekt cieplny reakcji obliczony w kaloriach na 1 gram langbeinitu, Q_x — poszukiwane ciepło uwodnienia langbeinitu wyrażone w kilokaloriach na mol.

Tablica 1.

Ciepło uwodnienia langbeinitu

$K_2SO_4 . 2\,MgSO_4 + 13\,H_2O$

N	K	m_1	m_2	τ	Δt^0	Q kal/g	Q_x K kal/mol
1	7,265	0,3891	0,2600	6,5	3,483	65,03	26,99
2	7,222	0,3868	0,2183	7,25	3,438	64,19	26,64
3	7,244	0,3889	0,2391	8,15	3,450	64,26	26,67

średnio 26,77 ± 0,55%

Tablica 2.

Ciepło rozpuszczania langbeinitu w wodzie

$K_2SO_4 . 2\,MgSO_4 + 65\,H_2O$

N	K	m_1	m_2	τ	Δt^0	Q kal/g	Q_x K kal/mol
4	8.159	0,3850	1,1548	2,25	2,152	45,61	18,93
5	8,109	0,3996	1,1032	2,08	2,267	46,00	19,09
6	8.233	0,3914	1,2277	2,25	2,208	46,44	19,28

średnio 19,10 ± 0,62%

Tablica 3.

Ciepło rozpuszczania langbeinitu w wodzie

$K_2SO_4 . 2\,MgSO_4 + 195\,H_2O$

N	K	m_1	m_2	τ	Δt^0	Q kal/g	Q_x K kal/mol
7	11,840	0,5381	4,1168	1,25	2,043	44,95	18,66
8	10,557	0,4498	3,8329	1,67	1,923	45,13	18,78
9	10,526	0,4400	3,7016	1,67	1,863	44,57	18,50
10	10,521	0,4449	3,6968	1,42	1,910	45,17	18,75
11	9,824	0,3558	3,02	1,67	1,648	45,50	18,88
12	10,214	0,3564	3,02	1,75	1,547	44,33	18,40

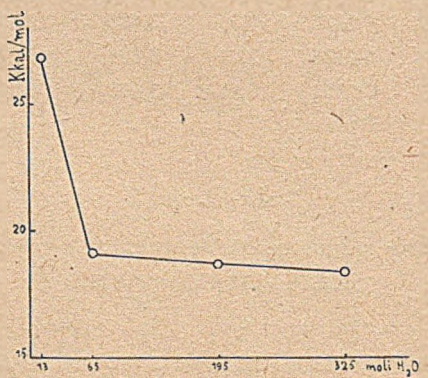
średnio 18,66 ± 0,75%

Tablica 4.

Ciepło rozpuszczania langbeinitu w wodzie
$K_2SO_4 . 2 MgSO_4 + 325 H_2O$

N	K	m_1	m_2	t	Δt^0	Q kal/g	Q_x K kal/mol
13	$N11+2,212$	0,3558	$N11+2,057$	$N11+0,5$	$N11-0,028$	44,56	18,49
14	$N12+2,145$	0,3564	$N11+2,38$	$N11+0,5$	$N11-0,027$	43,40	18,01
15	12,084	0,3717	5,1247	1,25	1,367	44,44	18,44
						średnio	18,31 ± 1,1%

Tablice wyników liczbowych wskazują, że błąd pomiaru mikrokalorymetrycznego, wykonywanego w opisanych warunkach osiąga 1,1%, w tych więc granicach wartość liczbową ciepła uwodnienia langbeinitu można uważać za oznaczoną. Rzecz jasna, że wartość ta zależy od stosunku ilości wody i soli, gdyż ze wzrostem zawartości wody zaznacza się silniej udział ciepła rozpuszczania produktów uwodnienia w wodzie, a wielkość ta, jak



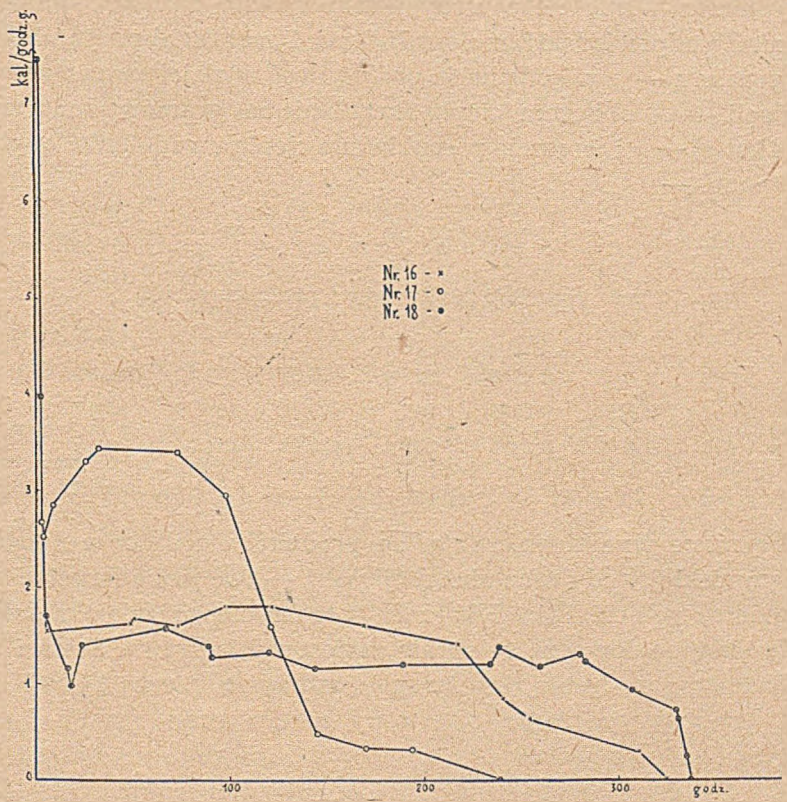
Rys. 3.

wiadomo, jest ujemna. Ponieważ ciepło rozcieńczania roztworu langbeinitu jest nieznaczne, pomiary zestawione w tablicy 4-ej wykonane były dwojako: albo, jak pozostałe, drogą bezpośredniego zalewania soli 325-iu molami wody, albo pośrednio w ten sposób, że do roztworu zawierającego 195 moli H_2O dolewano jeszcze w kalorymetrze 130 moli H_2O i mierzono dodatkowy ujemny efekt cieplny. Takie kombinowane pomiary podane są w tablicy 4-ej jako NN 13-y i 14-y i stanowiły całość eksperymentalną z NN 11-ym i 12-ym tablicy 3-ej. Podobnie sprawdzane były efekty tablicy 2-ej i 3-ej i dały w granicach błędu doświadczenia liczby zgodne.

Jeśli otrzymane przeze mnie wyniki wykreślić w układzie osi: ciepło uwodnienia mola langbeinitu i liczba moli wody — n, otrzymamy krzywą, podaną na rys. 3. Krzywa wykazuje spadek ciepła procesu z rozcieńczeniem i pozwala obliczyć dla ogólnego efektu udział ciepła rozpuszczania produktów hydratacji w różnych ilościach wody.

2. Ciepło absorbcji pary wodnej przez langbeinit.

Wydawało mi się ponadto rzeczą interesującą oznaczenie ciepła uwodnienia langbeinitu bez udziału fazy ciekłej, a więc w warunkach absorbcji pary wodnej przez langbeinit. Mikrokalorymetr adiabatyczny pozwala bez trudu wykonać takie oznaczenie. Odważona ilość około 0,4 g langbeinitu umieszczana była w naczyńku kalorymetrycznym w tym samym układzie, co w pomiarach poprzednich. Jedynie początek procesu wywoływano



Rys. 4.

nie zalewaniem soli wodą, a wyłącznie wlaniem wody na dno kuli szklanej F (rys. 1) na umieszczony tam $CaCl_2$, służący do suszenia preparatu. Przebieg procesu absorbcji pary wodnej przez langbeinit wyrażają krzywe, podane na rys. 4, wykreślone w układzie osi: czas w godzinach i efekt cieplny w kaloriach na godzinę i gram langbeinitu. Oczywiście proces uwodnienia musi być w tych warunkach rozciągnięty w czasie, przy tym czas jego trwania zależy od stopnia rozdrobnienia i sposobu suszenia soli. Na wykresie podaję trzy krzywe, otrzymane dla tego samego preparatu

w różny sposób suszonego i przesiewanego. Niezależnie od tego, że czas trwania procesu uwodnienia jest tu bardzo różny, ogólny efekt cieplny otrzymany przez splanimetrowanie krzywych jest w granicach błędu doświadczenia zgodny i wynosi średnio 176,86 ± 0,2% Kkal na mol substancji. Efekt ten, rzecz jasna, składa się nie tylko z ciepła uwodnienia, rozumianego jak w pomiarach rozpuszczalności, ale również i z ciepła skraplania wody. W tablicy 5-ej zestawiam wyniki liczbowe wykonanych doświadczeń, podając kolejno: wartość cieplną kalorymetru — K, masę wziętego langbeinitu — m_1, ilość wody, która została zaabsorbowana — m_2 a która nieźle odpowiada 13 molom H_2O na 1 mol langbeinitu, dalej czas trwania pomiaru — τ w godzinach, ogólną ilość wydzielonego ciepła w kal na gram soli — Q, obliczone ciepło skraplania m_2 gramów wody w temp. 18° (585,4 kal/g) — l i wreszcie poszukiwane ciepło uwodnienia langbeinitu w Kkal na mol — Q_x.

Tablica 5.

Ciepło absorbcji pary wodnej przez langbeinit

N	K	m_1	m_2	τ	Q	l	Q_x K kal/mol
16	7,008	0,4047	0,2295	327	425,65	134,35	38,87
17	7,011	0,4180	0,2388	242	427,42	139,79	38,59
18	7,008	0,4048	0,2290	338	425,42	134,06	39,11

średnio 38,86 ± 0,46%

Otrzymane wyniki wskazują, że produkt uwodnienia langbeinitu działaniem ciekłej wody oraz absorbcji pary — nie jest energetycznie ten sam. Różnica wynosi 12,09 Kkal/mol, przekraczając wielokrotnie błąd doświadczenia, co dowodzi, że proste zastosowanie prawa Hessa i odjęcie ciepła skraplania wody nie rozwiązuje zagadnienia. Liczba 12,09 Kkal/mol wymaga przeto wyjaśnienia od strony mechanizmu reakcji i energii wiązań.

3. OMÓWIENIE WYNIKÓW.

Bezpośrednie zalewanie langbeinitu wodą ciekłą wywołuje proces rekrystalizacji, polegający na zamianie regularnej siatki krystalograficznej langbeinitu na jednoskośną szenitu i rombową siedmiowodzianu. Procesowi temu towarzyszy przyłączenie 13 cząsteczek wody do siatek jonowych obu układów. Z punktu widzenia termochemicznego sumaryczny efekt cieplny składa się przeto z dwóch wielkości: 1) ciepła przyłączenia wody i 2) ciepła przemiany siatki krystalograficznej na dwie nowe siatki. Jeśli słuszne jest przypuszczenie Dr P i e c h o w i c z a, że langbeinit przechodzi w szenit i siedmiowodzian poprzez roztwór wodny, to w przypadku

pomiarów absorbcji pary wodnej przez langbeinit drugi efekt cieplny składowy (rekrystalizacji) musi odpaść. Otrzymana przez mnie liczba 38,86 Kkal/mol stanowiłaby wówczas wyłącznie ciepło właściwego uwodnienia.

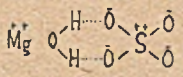
Z punktu widzenia liczbowego tłumaczenie takie wydaje się uzasadnione. W dziedzinie termochemii siarczanów nie trudno się doszukać wyraźnych prawidłowości. Wystarczy zestawić wartości liczbowe ciepła uwodnienia kilku najpospolitszych siarczanów (tablica 6).

Tablica 6

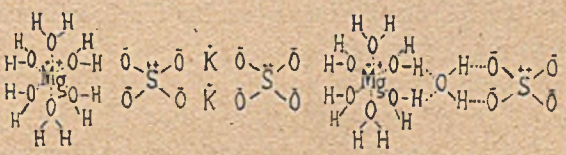
Ciepło uwodnienia siarczanów magnezowych i miedziowych

Autor	Reakcja	Q Kkal/mol
J. Thomsen [7])	$MgSO_4 + H_2O$	6,98
J. Thomsen [7])	$MgSO_4 + 4\,H_2O$	15,95
J. Thomsen [7])	$MgSO_4 + 6\,H_2O$	20,38
J. Thomsen [7])	$MgSO_4 + 7\,H_2O$	24,08
D. G. R. Bonnell i L. W. Burridge [8])	$MgSO_4 . 6\,H_2O + H_2O$	5,01
A. Siggel [9])	$CuSO_4 + H_2O$	6,592
J. Thomson [7])	$CuSO_4 + 5\,H_2O$	18,55

Widzimy, że przyłączenie pierwszej nieparzystej cząsteczki wody związane jest z większym efektem cieplnym, gdy następne dają mniej. Wiązanie łączące pierwszą cząsteczkę może być inne, niż dalszych. Przyjmijmy za J. Syrkinem i M. Diatkiną [10]), że nieparzysta cząsteczka wody w siarczanach wbudowuje się pomiędzy kationem metalu a tetraedrycznym anionem SO''_4. Wówczas dla $MgSO_4.H_2O$ będziemy mieli:



W procesie uwodnienia langbeinitu należy się spodziewać jednej takiej cząsteczki w siedmiowodzianie. Dalsze 12 cząsteczek w ilościach po 6 prawdopodobnie otaczają 2 jony magnezowe. Uwodniony „nieprzekrystalizowany" langbeinit mógłby mieć przeto strukturę:



która łatwo prowadzi do szenitu i siedmiowodzianu magnezowego.

Bieg pomiaru kalorymetrycznego (rys. 4) zdaje się potwierdzać takie rozumowanie. W ciągu pierwszych czterech godzin wydziela się ok. 3,3

Kkal/mol, przy czym punkty dla wszystkich trzech moich pomiarów się nakładają. Odpowiadałoby to przyłączaniu pierwszej cząsteczki wody. W dalszym ciągu krzywa ujmująca serię Nr 17 odbiega od dwóch pozostałych. (Nr 16 i 18). Preparat był tu najlepiej sproszkowany. Tym należałoby tłumaczyć, że proces absorbcji pary przebiegał najkrócej, sumaryczny efekt cieplny jest jednak w granicach błędu doświadczenia ten sam. W rezultacie można przypuszczać, że począwszy od 5-ej godziny zaczynają się przyłączać dalsze cząsteczki wody, dające w sumie ok. 35,5 Kkal/mol. Licząc orientacyjnie wypadłoby ciepło przyłączenia pierwszej cząsteczki wody w langbeinicie równe około 3,3 Kkal, a na pozostałe średnio po 3,0 Kkal/mol, co w zestawieniu z tablicą 6 i z uwzględnieniem obecności K_2SO_4 w siatce wydaje się możliwe. Podkreślić oczywiście należy, iż są to liczby wysoce przybliżone: przyłączenie każdej dalszej cząsteczki wody musi się stawać coraz słabsze, przeto i wyznaczanie średniej energii wiązania 12 cząsteczek jest wyłącznie orientacyjne. Wydaje mi się jednak, że całość takiego rozumowania wyjaśnia, dlaczego liczby otrzymane przeze mnie na ciepło uwodnienia langbeinitu wodą ciekłą i parą wodną tak bardzo odbiegają od siebie. Różnicę 12,09 Kkal/mol można rozumieć jako ujemne ciepło przemiany siatki krystalograficznej langbeinitu na dwie nowe siatki: szenitu i siedmiowodzianu. Doświadczenia moje mogą też stanowić potwierdzenie hipotezy Dr P i e c h o w i c z a, dotyczącej mechanizmu uwodnienia langbeinitu [3]).

Liczby, otrzymane na ciepło rozpuszczania langbeinitu w wodzie i rozcieńczania roztworu nie wymagają wyjaśnień. Wiadomo, że ciepła rozpuszczania szenitu i siedmiowodzianu są ujemne, należało przeto oczekiwać zmniejszania się ciepła uwodnienia langbeinitu w miarę stosowania większych ilości wody.

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

Wykonano mikrokalorymetryczne pomiary ciepła uwodnienia langbeinitu syntetycznego w stosunku stechiometrycznym wody do soli (13:1) oraz z nadmiarem wody pięcio-, piętnasto i dwudziestopięciokrotnym. Wyniki liczbowe pomiarów zestawione są w tablicach 1 — 4 oraz w postaci krzywych na rys. 2 i 3. Oznaczono ponadto ciepło absorbcji pary wodnej przez langbeinit (tabl. 5 rys. 4).

P. Dr J. S y n i e w s k i e j składam serdeczne podziękowanie za to, że ocaliła materiał liczbowy mej pracy od zniszczenia.

Zakład Chemii Fizycznej
Politechniki Łódzkiej

Résumé.

On a mesuré au moyen du microcalorimètre adiabatique [5]) la chaleur d'hydratation et de dissolution de la langbeinite synthetique dans l'eau. Le tableau indique les résultats numériques de ces expériences, représentées par les courbes sur les fig. 2 et 3 du texte polonais.

Tableau.

La chaleur d'hydratation de la langbeinite

La réaction	Q K cal/mol
$K_2SO_4 . 2\,MgSO_4 + 13\,H_2O$	$26{,}77 \pm 0{,}55\%$
$K_2SO_4 . 2\,MgSO_4 + 65\,H_2O$	$19{,}10 \pm 0{,}62\%$
$K_2SO_4 . 2\,MgSO_4 + 195\,H_2O$	$18{,}66 \pm 0{,}75\%$
$K_2SO_4 . 2\,MgSO_4 + 325\,H_2O$	$18{,}31 \pm 1{,}1\%$

On a mesuré également la chaleur d'absorption de la vapeur d'eau par la langbeinite (fig. 4 du texte). L'effet thermique moyen obtenu en 3 series d'expériences est égal à 38,86 Kcal/mol. On attribue la différence (12,09 Kcal/mol) entre la chaleur d'hydratation de la langbeinite par l'eau et par la vapeur d'eau à l'energie de transformation du réseau cristallin de $K_2SO_4.2MgSO_4$ en ceux $MgSO_4.7H_2O$ et $K_2SO_4.MgSO_4.6H_2O$.

Laboratoire de Chimie Physique
de l'Ecole Polytechnique
de Lodz.

PRZYPISY.

1) T. Kuczyński, Przemysł chem. **18**, 1 (1934); **18**, 458 (1934); 2) D. Längauer, Przegl. Górn. Hutn. **24**, 553 (1932); **27**, 16 (1935); **28**, 229 (1936). Przemysł chem. **18**, 464 (1934); **20**, 56 (1936); **21**, 16 (1937); 3) T. Piechowicz, Przemysł chem. **19**, 105, 122 (1935); 4) D. Längauer, Przemysł chem. **19**, 247 (1935; T. Piechowicz, Przemysł chem. **19**, 249 (1935); 5) W. Świętosławski i A. Dorabialska, Roczniki Chem. **7**, 559 (1927); Comptes rend. **185**, 763 (1927); W. Świętosławski i E. Bartoszewiczówna, Roczniki Chem. **11**, 78 (1931); 6) A. Dorabialska i E. Turska, Przemysł chem. **20** (1936), Journ. Chim. Phys. **34**, 28 (1937); 7) J. Thomsen, Thermochemische Untersuchungen III, 1883; 8) D. G. R. Bonnell i L. W. Burridge, Trans. Far. Soc. **31**, 477 (1935); 9) A. Siggel, Z. f. Elektrochem. **19**, 341 (1913); 10) J. Syrkin i M. Diatkina, Chimiczeskaja swiaź i strojenie molekuł ,str. 461 r. 1946.

RUFINA LUDWICZAKÓWNA.

Z BADAŃ NAD SYNTEZĄ CHININY.

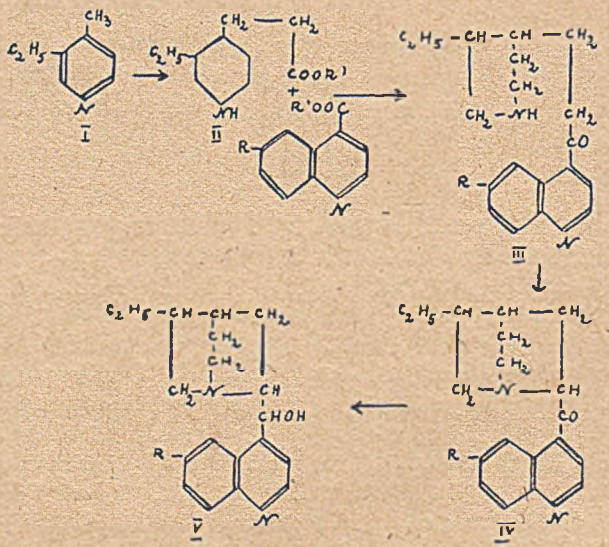
Synteza nienasyconych ketonów chinowych.

STUDY ON THE SYNTHESIS OF QUININE.

Synthesis of Unsaturated Quina-Ketones.

(Otrzymano dn. 15. VIII. 1947).

Próby syntezy w grupie chininy podejmowane były przez wielu badaczy. Wyniki pozytywne osiągnął dopiero P. R a b e [1]), otrzymując syntetycznie dwuhydrochininę i dwuhydrochinidynę. Droga obrana przez tego badacza, a naszkicowana w poniższym schemacie (I → V), obejmuje w pierwszej fazie kilka reakcji kondensacyjnych i zatrzymuje się w pierwszym stadium na dwuhydrochinotoksynie (III). Druga faza przekształceń polega na zamknięciu pierścienia chinuklidynowego (III → IV), a wreszcie na redukcji ketonów chinowych (IV → V), przy czym powstają obok hydroalkaloidów naturalnych także ich diastereomery w przyrodzie nie występujące.

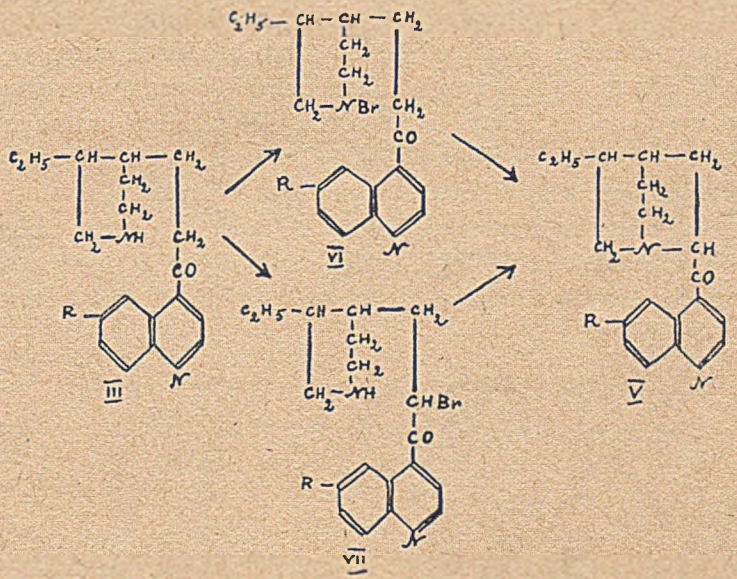


R = H szereg cynchoniny
R = CH_3O szereg chininy

Schemat skrócony nie uwzględnia różnych wytworów przejściowych, ani zabiegów związanych z rozdzielaniem racematów zarówno w pierwszej

jak i w drugiej fazie syntezy. Ze schematu jest jednak widoczne, że P. R a b e zrezygnować musiał ze syntezy samej chininy oraz chinidyny, albowiem synteza taka wymaga wytworzenia nienasyconego łańcucha bocznego (grup winylowej). Nienasycony zaś łańcuch boczny skutkiem swej wrażliwości niezmiernie utrudnia syntezę, komplikuje przebieg procesów, a w każdym razie wyklucza stosowanie niektórych reakcyj dla syntezy niezbędnych.

Kłopoty związane z obecnością łańcucha bocznego ujawniają się dotkliwie w reakcji wytwarzania układu chinuklidynowego. By przemianę tę uskutecznić, należy do toksyn wprowadzić brom bądź na atomie azotu [2]) (powstawanie bromoiminy III → VI), bądź też w grupie metylenowej sąsiadującej z karbonylem [3]) (bromotoksyna III → VII). Kolejne usunięcie cząsteczki bromowodoru umożliwia wytworzenie ketonu chinowego (VI → V ← VII).



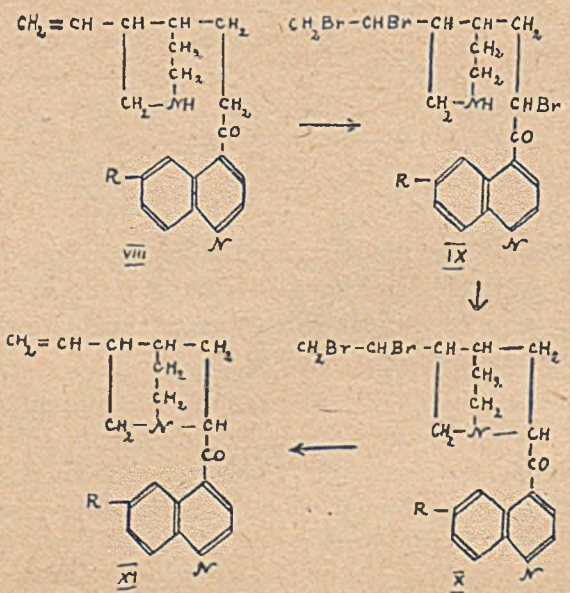
Tymczasem powstawanie bromoiminy jest reakcją wybitnie kapryśną i niepewną, a podczas bromowania do bromotoksyn, w myśl wzoru III → VII, należy się liczyć z przyłączaniem bromu do ewentualnego nienasyconego łańcucha bocznego.

Tych właśnie trudności P. R a b e m u i innym dawniejszym badaczom opanować się nie udało, a ponieważ stanowią one dla syntezy samej chininy przeszkodę istotną, podjęłam się studiów nad ich przełamaniem. W toku badania oparłam się na spostrzeżeniach poczynionych w pracach poprzednich, wykonanych wspólnie z J. S u s z k ą, a w których udało się dokonać szeregu reakcyj z macierzystymi alkaloidami kory chi-

nowej bez naruszenia łańcucha nienasyconego. Powiodło się wówczas, wychodząc z dwubromopochodnych cynchoniny, cynchonidyny, chininy względnie chinidyny, odtworzyć z powrotem alkaloidy macierzyste z niezmienionym łańcuchem winylowym drogą gotowania obojętnych chlorowodorków dwubromoalkaloidów z jodkiem sodu w alkoholu [4]). Za pomocą tej reakcji otrzymano również po raz pierwszy syntetycznie zasadę fenolową kupreinę, identyczną z kupreiną naturalną oraz kupreidynę [5]), której w przyrodzie nie znaleziono.

Przenosząc te spostrzeżenia na toksyny chinowe cynchoniny, cynchonidyny, chininy i chinidyny, w celu syntezy nakreśliłam sobie następujący plan pracy:

Podczas bromowania toksyn nienasyconych oczekiwałam powstania trójbromopochodnych, w których 2 atomy bromu winny znajdować się w łańcuchu bocznym, trzeci w grupie metylenowej sąsiadującej z karbonylem (VIII → IX). Przypuszczałam dalej, że w toku łagodnego traktowania trójbromotoksyn alkaliami, jeden atom bromu zostanie wyeliminowany, dzięki czemu wytworzy się układ chinuklidynowy, zaś dwa atomy bromu zostaną nadal w łańcuchu bocznym. Wytworem przemiany winny być tedy dwubromoketony chinowe (IX → X). O ileby z kolei udało się przez gotowanie z jodkiem sodu z dwubromoketonów wyeliminować atomy bromu, winny utworzyć się normalne ketony chinowe tj. cynchoninon lub chininon (X → XI), zależnie od tego czy do reakcji początkowej wzięto cynchotoksynę, czy też chinotoksynę. Schemat poniższy daje przegląd oczekiwanych przemian:



Materiałem wyjściowym do badań były cynchotoksyna i chinotoksyna. Zasady te bromowałam w różny sposób, w różnych rozpuszczalnikach. Najlepsze wniki osiągnęłam na drodze bromowania parami bromu. Przez analizę wytworu reakcji stwierdziłam, że nastąpiła addycja bromu do wiązania podwójnego w łańcuchu winylowym oraz substytucja w grupie metylenowej sąsiadującej z grupą karbonylową. Powstałą trójbromocynchotoksynę względnie trójbromochinotoksynę (IX) oczyszczono przez krystalizację dwubromowodorków. (Dwubromowodorek trójbromocynchotoksyny: T. topn. 158—159° z rozkł., $[\alpha]_D^{20} = -17{,}1°$; dwubromowodorek trójbromochinotoksyny: t. topn. 152 — 155° z rozkł. $[\alpha]_D^{20} = +19.6°$). Wydajności soli były zupełnie zadowalające, jedynie w toku krystalizacji powstawały poważniejsze straty. Być może, że obok trójbromopochodnych powstają jeszcze inne produkty, które w toku krystalizacji soli pozostają w ługach. Ponadto ciekawą jest rzeczą, że w analizie dwubromowodorków trójbromotoksyn stwierdziłam zawartość bromu niższą, niż wynika ze wzorów teoretycznych. Widocznie trójbromopochodne toksyn chinowych są tak słabymi zasadami, że są niezdolne do związania dwóch pełnych cząsteczek bromowodoru. Nie ma to jednak wpływu na dalszy tok reakcji.

Z kolei przystąpiłam do zamknięcia pierścienia chinuklidynowego za pomocą etylanu sodowego. Jako produkt reakcji otrzymałam dwubromopochodną cynchoninonu względnie chininonu (X). Zasady były oczyszczone przez krystalizację dwubromowodorków. Dwubromocynchoninon (t. topn. 171 — 172°, $[\alpha]_D^{20} = +108°$) i dwubromochininon (t. topn. 177°, $[\alpha]_D^{20} = +141°$) wykazywały typowe własności ketonów chinowych, a mianowicie mutarotowały. Przytoczone skręcalności właściwe odnoszą się do stanu ustalonej już równowagi form ketonowych i enolowych. W analizie dwubromowodorków dwubromocynchoninonu (t. topn. 185° — 187° z rozkł., $[\alpha]_D^{20} = +80°$) i dwubromochininonu (t. topn. 186° — 187° z rozkł.) stwierdziłam znów za niskie wyniki na zawartość bromu. Widocznie dwubromopochodne ketonów chinowych są również zbyt słabymi zasadami i nie potrafią związać wystarczająco dwóch cząsteczek bromowodoru. Fakt ten jednak nie ma znaczenia dla dalszego toku reakcji, gdyż dwubromoketony jako zasady zawierają normalną ilość bromu.

Pozostało jeszcze tylko usunąć brom z bocznego łańcucha pierścienia chinuklidynowego bez naruszenia położenia wiązania podwójnego. Sięgnięto tu do reakcji z jodkiem sodu, która, jak już wspomniano wyżej, dała zadowalające wyniki, jeżeli chodzi o odtworzenie łańcucha winylowego w alkaloidach macierzystych. Odbromowanie w przypadku dwubromocynchoninonu względnie dwubromochininonu przebiegło gładko i otrzymano cynchoninon (t. topn. 120°, $[\alpha]_D^{20} = +78{,}4°$) oraz chininon (t. topn. 102°, $[\alpha]_D^{20} = +76°$) (XI) w dobrej wydajności. Oba produkty wykazywały

własności identyczne z cynchoninonem i chininonem otrzymanymi przez R a b e g o [6]) w toku utleniania cynchoniny i cynchonidyny z jednej, a chininy i chinidyny z drugiej strony.

Trzeba podkreślić, że na ogół lepsze wyniki otrzymuje się w szeregu cynchoniny, natomiast w szeregu chininy zachodzą pewne komplikacje. W szczególności zamiana trójbromochinotoksyny na dwubromochininon nie zachodzi dostatecznie gładko. Wydajność dwubromochininonu krystalicznego jest mniej zadowalająca. Spora część przetworu reakcji pozostaje w ługach i nie udaje jej się stamtąd wyodrębnić w postaci krystalicznej.

Przeprowadzenie doświadczalne programu pracy nie poszło z natury rzeczy tak gładko, jak to schemat przedstawia. Niemniej udało mi się w doświadczeniach porównawczych uchwycić warunki dogodne dla przebiegu reakcji tak, że wynik pracy okazał się pomyślny i zgodny z przewidywaniami, a tym samym cel jej został osiągnięty.

Opracowanie przejścia z nienasyconych toksyn do nienasyconych ketonów chinowych umożliwia dalej syntezę samej chininy.

Część doświadczalna.

A. Synteza cynchoninonu.

Cynchotoksyna.

$$CH_2 = CH - C_5H_8NH - CH_2 - CH_2 - CO - C_9H_6N$$

Cynchotoksynę otrzymano według pierwotnej metody W. M i l l e r a i G. R o h d e g o [7]) z uzupełnieniem J. S u s z k i. W tym celu ogrzewano cynchoninę z 4-krotną objętością 25%-owego kwasu octowego w zatopionej rurze w atmosferze dwutlenku węgla przez 15 godzin do 100°. Z 45 g cynchoniny otrzymano 40 g surowej cynchotoksyny. Oczyszczono ją na drodze krystalizacji szczawianu.

Dwubromowodorek trójbromocynchotoksyny.

$$CH_2Br - CHBr - C_5H_8NH(HBr) - CH_2 - CHBr - CO - C_9H_6N(HBr).3H_2O.$$

a) **Bromowanie cynchotoksyny w kwasie octowym lodowym.** — 5 g cynchotoksyny rozpuszczonej w 10 cm^3 80%-wego kwasu octowego i 4 cm^3 48%-owego wodnego roztworu bromowodoru (1 mol zasady + 2 mole HBr). Do roztworu wkraplano powoli brom (1,75 cm^3 = 2 mole), przy czym roztwór ziębiono starannie lodem. W toku bromowania powstawały

pomarańczowe nadbromki, które początkowo przez energiczne mieszanie udawało się przeprowadzić do roztworu. Po dodaniu 1,5 cm^3 bromu (1,7 mola) nadbromki już nie przechodziły do roztworu. Mieszanina reakcyjna zgęstniała. Rozcieńczono ją 10 cm^3 80%-owego kwasu octowego, przerwano dodawanie bromu i mieszaninę zagrzano lekko na łaźni wodnej. Nadbromki rozpuściły się. Roztwór był zabarwiony na czerwono i zawierał cokolwiek wolnego bromu (reakcja z papierkiem jodoskrobiowym pozytywna). Po odparowaniu do sucha w eksykatorze próżniowym nad stałym ługiem potasowym, pozostał ciemny olej, którego nie udało się przeprowadzić w stan krystaliczny.

b) **Bromowanie cynchotoksyny w bromowodorze 48%-owym.** — 5 g cynchotoksyny rozpuszczonej w 30 cm^3 48%-owego bromowodoru, bromowano wkraplając powoli 1,75 cm^3 bromu (2 mole). W toku bromowania tworzyły się obficie nadbromki, które po podgrzaniu mieszaniny reakcyjnej na łaźni wodnej o temp. 70°, przechodziły do roztworu. Mieszanina poreakcyjna wykazywała tylko ślady wolnego bromu. Zagęszczono ją w eksykatorze próżniowym nad stałym ługiem. Następnego dnia wydzielił się na dnie miseczki gęsty olej. Jasną ciecz z nad oleju odlano i olej pozostawiono nadal w eksykatorze próżniowym. Po 3 tygodniach olej zakrzepł w postaci żółtej, kruchej pianki. Ciecz odlana, po odparowaniu w eksykatorze do sucha, dała taką samą piankę. Razem otrzymano 11,5 g dwubromowodorku trójbromocynchotoksyny.

Sól była bardzo higroskopijna, prawdopodobnie na skutek małego nadmiaru nie związanego bromowodoru. Pod wpływem wilgoci powietrza masa przechodziła z powrotem w stan oleisty.

A n a l i z a: 0,1792 g subst., 0,2286 g AgBr. — $C_{19}H_{22}N_2OBr_5$ (694,97). — Obl. Br 57,50, znal. Br 54,28.

c) **Bromowanie parami bromu.** — 15 g cynchotoksyny bromowano jak podano pod a) z tą różnicą, że brom wdmuchiwano w postaci pary. Wydzielone przejściowo nadbromki przeszły, po ostrożnym podgrzaniu, do roztworu. Ciecz poreakcyjną odparowano niemal do sucha w eksykatorze próżniowym nad stałym ługiem. Wydzielony, niewyraźnie krystaliczny osad, barwy kremowej, pozbawiono resztek kwasu octowego i bromowodoru przez przemycie suchym acetonem. Otrzymano 30 g soli surowej (teoretyczna wydajność 35 g) o t. topn. 145 — 150° (rozkł. i gazow.).

Sól jest łatwo rozpuszczalna w wodzie, trudniej w alkoholu, bardzo trudno w suchym acetonie. Oczyszczono ją przez krystalizację z 200 cm^3 96%-owego alkoholu z dodatkiem 20 cm^3 wody i kilku cm^3 48%-owego bromowodoru. Sól wydzielała się powoli w postaci prawie białych wydłużonych blaszek. Wydajność 11,2 g.

Sól krystalizowana z 50%-owego alkoholu (2 g soli w 10 cm^3 rozpuszczalnika + 2 krople 20%-owego bromowodoru) wydziela się w postaci pryzm skośnie lub daszkowato ściętych. Wydajność 1,5 g z 2 g soli. Kryształy zawierają wodę krystalizacyjną. T. topn. 158 — 159° (ok. 80° mięknie, przy 103° pieni się lekko). Skręcalność właściwą oznaczono w roztworze wodnym dla substancji uwodnionej, przeliczając na substancję bezwodną. $[\alpha]_D^{20} = -17{,}1°$ ($c = 1$, $l = 1$; $\alpha = -1{,}71°$). Sól bezwodna jest intensywnie żółta i topi się wyraźnie przy 158 — 159° (gazow.).

Analiza: 1.1252 g subst., traci 0,0890 g w próżni w 78°. — $C_{19}H_{23}N_2OBr_5 \cdot 3H_2O$ (749,02). — Obl. H_2O 7,22, znal. H_2O 7,91.
0,1953 g subst., 0,2529 g AgBr. — $C_{19}H_{23}N_2OBr_5$ (694,97). — Obl. Br 57,50, znal. Br 55,10.

Przez zagęszczenie ługów alkoholowych pokrystalicznych pod zmniejszonym ciśnieniem (30 mm, 30 — 35°) otrzymano jeszcze 6,3 g soli o t. topn. 155 — 157° (ok. 100° mięknie, rozkł.).

Dwubromocynchoninon.

$$CH_2Br — CHBr — C_7H_{11}N — CO — C_9H_6N.$$

10 g dwubromowodorku trójbromocynchotoksyny, dobrze wysuszonego w próżni nad stałym ługiem, zawieszono w 100 cm^3 absolutnego alkoholu, podgrzano na łaźni wodnej i do ciepłej mieszaniny dodano 30 cm^3 roztworu etylanu sodowego, zawierającego 1 g sodu (1 mol soli: 3 mole sodu). Sól przeszła po dodaniu etylanu natychmiast do roztworu, a roztwór przyjął przejściowo zabarwienie pomarańczowe, później wyjaśniał do koloru żółtego. Równocześnie wydzielił się biały krystaliczny osad bromku sodowego. Po 20 minutach zakwaszono mieszaninę poreakcyjną słabo rozcieńczonym kwasem solnym, przy czym wydzielony bromek sodu przeszedł do roztworu. Po odpędzeniu alkoholu z parą wodną, zalkalizowano przetwór reakcji sodą i zasadę przeniesiono do eteru (1 × 150 cm^3, 3 × 50 cm^3 eteru). Wyciąg eterowy wykłócono z węglem kostnym i osuszono bezwodnym siarczanem sodowym. Roztwór był zabarwiony żółto i mimo dłuższego stania nad siarczanem sodu pozostawał mętny. Po odparowaniu przesączonego roztworu eterowego pozostał czerwonożółty olej. Wydajność nie oczyszczonego surowego dwubromocynchoninonu wynosiła 5,7 g.

Olej zadany absolutnym alkoholem zakrzepł w postaci sześciobocznych tabliczek oraz pryzm daszkowato ściętych o t. t. 171 — 172°. Część dwubromocynchoninonu wydzielała się podczas osuszania roztworu eterowego siarczanem sodu. Przez ługowanie alkoholem absolutnym czynnika osuszającego, otrzymano dalszą ilość zasady, którą wydobyto przez rozcieńczenie wyciągu alkoholowego wodą.

Zasada jest bardzo łatwo rozpuszczalna w chloroformie, estrze octowym, trudniej w benzenie, bardzo trudno w acetonie, nierozpuszczalna w ligroinie i eterze. Przejawia mutarotację. Skręcalność oznaczono w roztworze chloroformowym (c = 0,5, l = 2, temp. 20°).

Czas	α odczytane	Czas	α odczytane
5 minut	+ 1,43°	100 minut	+ 1,25°
10 „	+ 1,38°	18 godz.	+ 1,08°
20 „	+ 1,34°	20 „	+ 1,08°
30 „	+ 1,34°	26 „	+ 1,11°
60 „	+ 1,29°		$[\alpha]_D^{20}$ const = + 108°

Analiza: 0,1347 g subst., 0,1110 g AgBr. — $C_{19}H_{20}N_2OBr_2$ (452,20). — Obl. Br 35,35, znal. Br 35,06.

Dwubromowodorek dwubromocynchoninonu $C_{19}H_{20}N_2OBr_2 . 2HBr . 1^1/_2H_2O$. 0,5 g oleistego dwubromocynchoninonu rozpuszczono w 15 cm³ gorącego 20%-owego bromowodoru i rozcieńczono 35 cm³ wody. Po ostygnięciu wydzieliła się sól w postaci papkowatego osadu złożonego z bladożółtych igiełek topiących się przy 172 — 174° (rozkł.). Sól wykazywała mutarotację. Skręcalność oznaczono w roztworze wodnym (c = 1, l = 1, temp. 20°).

Czas	$[\alpha]_D^{20}$	Czas	$[\alpha]_D^{10}$
30 minut	+ 65°	1 dzień	+ 72,9°
90 „	+ 67°	3 dni	+ 72,1°
3 godz.	+ 71°		

Analiza wykazuje mocny niedomiar bromu w stosunku do zawartości obliczonej.
Analiza: 0,1670 g subst.. 0,1916 g AgBr. — $C_{19}H_{22}N_2OBr_4$ (614,05) — Obl. Br 52,06, znal. Br 48,82.

W innym doświadczeniu otrzymano z 9 g dwubromowodorku trójbromocynchotoksyny 4,5 g oleistego dwubromocynchoninonu. Zasadę przeprowadzono w dwubromowodorek jak podano powyżej. Otrzymano 1 g soli, czystszej niż poprzednio, o t. topn. 181 — 183° (rozkł.). Po krystalizacji z lekko zakwaszonej wody, sól wydzieliła się w postaci igieł o t. t. 185 — 187° (rozkł.). Bardzo trudno rozpuszczalna w chloroformie, trudno w alkoholu i acetonie, dosyć trudno w wodzie.. Sól krystalizuje z 1½ cząsteczki wody krystalizacyjnej. Skręcalność oznaczono w roztworze rozcieńczonego alkoholu w przeliczeniu na substancję bezwodną (c = 0,2, l = 4, temp. 20°).

Czas	α odczytane	$[\alpha]_D^{20}$
10 minut	+ 0,206°	+ 25,75°
20 „	+ 0,230°	+ 28,75°
40 „	+ 0,290°	+ 36,25°
100 „	+ 0,350°	+ 43,75°
20 godzin	+ 0,60°	+ 75,00°
26 „	+ 0,63°	+ 78,75°
48 „	+ 0,64°	+ 80,00°

$[\alpha]_D^{20}$ const = + 80°

Analiza: 0,6817 g subst., traci 0,0281 g w próżni w temp. 110°. — $C_{19}H_{22}N_2OBr_4 . 1\frac{1}{2}H_2O$ (641,07). — Obl. H_2O 4,22, znal. H_2O 4.12. W analizie na brom stwierdzono zmniejszenie się niedomiaru bromu. 0,2062 g subst. 0,2454 g AgBr. — $C_{19}H_{22}N_2OBr_4$ (614,05). — Obl. Br 52,06, znal. Br 50,64.

Cynchoninon.

$$CH_2 = CH - C_7H_{11}N - CO - C_9H_6N.$$

1,5 g dwubromowodorku dwubromocynchoninonu zawieszono w 60 cm^3 alkoholu i zobojętniono rozcieńczonym ługiem sodowym wobec lakmusu. Sól, po zobojętnieniu, przeszła całkowicie do roztworu. Do cieczy dodano 1 g jodku sodu w 20 cm^3 alkoholu i ogrzewano do wrzenia przez 50 godzin. Początkowo jasnożółty roztwór, po mniejwięcej 20 minutach zaczął ciemnieć, przyjmując zrazu kolor pomarańczowy, a w końcu kolor jodyny. Po ukończeniu ogrzewania usunięto z przetworu reakcji jod i alkohol i po zalkalizowaniu przeniesiono zasadę do eteru (1 × 100 cm^3, 3 × 50 cm^3 eteru). Wyciąg eterowy osuszono potażem i po przesączeniu rozpuszczalnik odparowano do sucha. Pozostał żółty olej (wydajność 0,6 g), który po kilkunastu minutach zakrzepł w postaci pryzm. Produkt był bardzo łatwo rozpuszczalny w estrze octowym, eterze i alkoholu, trudniej w ligroinie. Z alkoholu absolutnego lub rozcieńczonego krystalizował w postaci żółtawych pryzm.

W celu oczyszczenia krystalizowano produkt najpierw z estru, a następnie przemywano otrzymane żółte kryształy na talerzu glinianym ligroiną o t. wrz. 65 — 75°. Odmyte kryształy krystalizowano z alkoholu absolutnego. Tak oczyszczony produkt przedstawiał niemal białe pryzmy o t. topn. 120° (w temp. 113° spływa), przejawiające mutarotację. Skręcalność oznaczono w roztworze alkoholowym (c = 0,696, l = 1, temp. 20°).

Czas	α odczytane	$[\alpha]_D^{20}$
10 minut	+ 0,162°	+ 23,3°
15 „	+ 0,282°	+ 40,5°
30 „	+ 0,418°	+ 60,0°
60 „	+ 0,488°	+ 70,1°
210 „	+ 0,566°	+ 81,3°
24 godz.	+ 0,544°	+ 78,2°

B. Synteza Chininonu.

Chinotoksyna.

$$CH_2 = CH — C_5H_8 — NH — CH_2 — CH_2CO — C_9H_5N — (OCH_3)$$

Otrzymano ją zarówno przez ogrzewanie z kwasem octowym w sposób podany przy cynchotoksynie [7]), jak i metodą Pasteura [8]) w modyfikacji A. Hessego [9]) tj. przez stapianie kwaśnego siarczanu.

Chininę zamieniono na kwaśny siarczan (1 mol chininy + 1 mol kwasu siarkowego w roztworze absolutnego alkoholu i eteru), a ten z kolei stapiano w temp. 135 — 140° przez 3 godziny. Ciemny stop poreakcyjny rozpuszczono w wodzie i po zalkalizowaniu przeeterowano. Po odpędzeniu rozpuszczalnika pozostał żółty olej, który oczyszczono przez krystalizację obojętnego szczawianu.

Szczawian chinotoksyny $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2 . (COOH)_2$.

Sól oczyszczono przez krystalizację z etanolu. Igły o t. topn. 200 — 202° (rozkł.). Skręcalność właściwą oznaczono w metanolu $[\alpha]_D^{20} = + 24^0$ ($c = 0{,}1$, $l = 4$, $\alpha = + 0{,}096^0$).

Dwubromowodorek trójbromochinotoksyny.

$$CH_2Br—CHBr—C_5H_8NH\ (HBr) — CH_2CHBr — CO — C_9H_5N\ (OCH_2) . (HBr)$$

a) **Bromowanie w kwasie octowym.** — Oleistą chinotoksynę, oczyszczoną na drodze krystalizacji szczawianu, zbromowano w sposób podany w opisie otrzymywania trójbromoeynchotoksyny. Kwaśny roztwór poreakcyjny odparowano do sucha w eksykatorze próżniowym nad stałym ługiem. Pozostały olej zastygł po kilku dniach na jasnożółtą lepką masę, którą odmyto suchym acetonem. Po odsączeniu cieczy odmywającej otrzymano jasnożółty drobnokrystaliczny proszek. Wysuszono go w eksykatorze i oczyszczono przez krystalizację z wody zakwaszonej kilku kroplami bromowodoru. Dwubromowodorek wydzielił się z roztworu w postaci złocistych listków (osełek). Po dwukrotnej krystalizacji sól przejawiała temp. topn. 152—155° (rozkł.) z poprzednim mięknięciem. Sól pozbawiona wody krystalizacyjnej przez wysuszenie w próżni w temp. 80°, topi się wyraźnie w temp. 152—155° (rozkł.) bez uprzedniego mięknięcia. Skręcalność właściwa dla soli bezwodnej w roztworze alkoholowym wynosi $[\alpha]_D^{20} = + 19{,}6^0$ ($c = 0{,}5$, $l = 2$, $\alpha = + 0{,}196^0$).

Analiza: 0,7302 g subst., traci w 80° w próżni 0,0226 g. — $C_{20}H_{25}N_2O_2Br_3\ 1½\ H_2O$ (752,02). — Obl. H_2O 3,59, znal. H_2O 3,10.—0,1410 g subst., 0,1730 g AgBr; 0,1541 g subst., 0,1910 g AgBr; 0,0263 g subst., 0.88 cm^3 N (764 mm, 23,5°). — $C_{20}H_{25}N_2O_2Br_3$ (725,00). — Obl. Br 55,11, znal. Br 52,22; 52,74; Obl. N 3,86, znal. N 3,74.

b) **Bromowanie w bromowodorze parami bromu.** — Postępowano w sposób podany w opisie bromowania cynchotoksyny z tą różnicą, że brom wdmuchiwano w postaci pary. W toku bromowania wydzielił się pomarańczowy twardy osad, który po ogrzaniu przeszedł do roztworu, a po ostygnięciu wydzielił się w postaci jasnożółtych igieł i laseczek.

Z 15 g chinotoksyny otrzymano 13,5 g surowego dwubromowodorku trójbromochinotoksyny. Po dwukrotnej krystalizacji z wody zakwaszonej bromowodorem otrzymano 5 g soli, która po wysuszeniu w eksykatorze nie przechodziła już w stan oleisty. Kanarkowożółte osełki, dosyć dobrze rozpuszczalne w wodzie, w alkoholu, bardzo trudno rozpuszczalne w acetonie. Związek jest identyczny z dwubromowodorkiem trójbromochinotoksyny otrzymanym drogą bromowania chinotoksyny w kwasie octowym. T. topn. 150° (rozkł.) z uprzednim mięknięciem.

Analiza: (analizowano produkt surowy odmyty alkoholem). 0,1669 g subst., 0,2083 g AgBr. — $C_{20}H_{23}N_2O_2Br_5$ (725,00). — Obl. Br 55,11, znal. 53,11.

Dwubromochininon

$$CH_2Br — CHBr — C_7H_{11}N — CO — C_9H_5N(OCH_3).$$

28 g dwubromowodorku trójbromochinotoksyny, otrzymanego na drodze bromowania w kwasie octowym, przeprowadzono w dwubromochininon w sposób podany w opisie otrzymywania dwubromocynchoninonu. Po zakwaszeniu przetworu reakcji, wydzielił się żółty osad. Zakwaszoną mieszaninę poddano wraz z osadem destylacji z parą wodną, podczas której osad przeszedł do roztworu. Po zalkalizowaniu sodą roztwór przeeterowano. Z wyciągu eterowego, w toku osuszania bezwodnym siarczanem sodu, wykrystalizowały drobne kryształki, które odsączono wraz z siarczanem sodowym. Przesącz eterowy, odparowany do sucha, pozostawił twarde szkliwo, które po zadaniu suchym acetonem, rozsypało się na masę bladożółtych bryłek o t. topn. 167—168° (rozkł.). Siarczan sodu wyługowano absolutnym alkoholem. Z roztworu alkoholowego wykrystalizowały bryłki identyczne pod każdym względem z produktem otrzymanym z acetonu. Wydajność surowego krystalicznego dwubromochininonu wynosiła 4 g.

Z dwubromowodorku trójbromochinotoksyny, otrzymanego na drodze bromowania chinotoksyny w bromowodorze, otrzymano dwubromochininon o własnościach identycznych pod każdym względem z dwubromochininonem opisanym wyżej.

Skręcalność właściwą dla surowego dwubromochininonu oznaczono w roztworze chloroformowym (c = 2, l = 1, temp. 20°).

Czas	α odczytane	$[\alpha]_D^{20}$
0 minut	+ 0,982°	+ 49,1°
5 „	+ 1,045°	+ 52,2°
10 „	+ 1,152°	+ 57,6°
15 „	+ 1,252°	+ 62,6°
50 „	+ 1,784°	+ 89,2°
120 „	+ 2,402°	+ 120,1°
15 godz.	+ 2,525°	+ 126,3°
24 „	+ 2,525°	+ 126,3°

Zasadę oczyszczono przez krystalizację z estru octowego. 1 g zasady rozpuszczono w około 35 cm^3 gorącego rozpuszczalnika. Krystalizowany dwubromochininon topi się w temp. 177° (rozkł.). Jest bardzo łatwo rozpuszczalny w chloroformie, trudniej w benzenie, trudno w innych rozpuszczalnikach organicznych. Z etanolu, acetonu lub estru krystalizuje w bryłkach, piramidkach lub trumnach. Ustaloną po mutarotacji skręcalność właściwą oznaczono, podobnie jak w przypadku zasady surowej w roztworze chloroformu. $[\alpha]_D^{20} = + 141°$ (c = 0,5, l = 2).

Przebieg mutarotacji:

Czas	α odczytane	$[\alpha]_D^{20}$
5 minut	+ 0,51°	+ 51°
10 „	+ 0,56°	+ 56°
60 „	+ 0,70°	+ 70°
130 „	+ 0,84°	+ 84°
220 „	+ 1,00°	+ 100°
21 godz.	+ 1,40°	+ 140°
42 „	+ 1,41°	+ 141°

A n a l i z a: 0.1595 g subst., 0,1231 g AgBr; 0,0279 g subst., 1,36 cm^3 N (751 mm, 21°).— $C_{20}H_{22}N_2O_2Br_2$ (482,23). — Obl. Br 33,15, N 5,81, znal. Br 32,84, N 5,42.

Ługi acetonowe po dwubromochininonie krystalicznym odparowane do sucha pozostawiają olej, który nie daje się przeprowadzić w kryształ, ani też nie tworzy żadnych soli krystalicznych. Rozpuszczono go w kwasie i zasadę wydzielono amoniakiem. Utworzył się piaskowy sypki produkt, który po odsączeniu stwardniał w postaci żywicy. Próby krystalizacji zawiodły.

Sole dwubromochininonu.

Czysty dwubromochininon tworzy dobrze krystalizujący się z alkoholu **obojętny chlorowodorek.** Heksagonalne bryłki (ziarna). **Obojętny pikrynian** dwubromochininonu jest dobrze rozpuszczalny w alkoholu, **dwupikrynian** jest bezpostaciowy. **Dwubromowodorek** jest krystaliczny.

Pikrynian dwubromochininonu $C_{20}H_{22}N_2O_2Br_2 . C_6H_3(NO_2)_3 . (OH)$. — Równocząsteczkowe ilości zasady i kwasu pikrynowego rozpuszczono w ciepłym alkoholu. Sól wydzieliła się zrazu jako olej, który potem zakrzepł w pięknych żółtych igłach. T. topn. 173 — 175° (rozkł.), przy szybkim ogrzaniu. Łatwo rozpuszczalna w acetonie, trudno w alkoholu, wodzie i benzenie.

Dwubromowodorek dwubromochininonu $C_{20}H_{22}N_2O_2Br_2 . 2\,HBr . 1^1/_2\,H_2O$. — Sól krystalizuje z zakwaszonej wody w żółtych laseczkach. Jest łatwo rozpuszczalna w wodzie. W stężonych roztworach wodnych wykazuje tendencję do wydzielania się w postaci oleju. T. topn.: 125° mięknie, ok. 130° kurczy się, ok. 140 — 145° topi się z rozkł., przy 195° jest całkowicie rozłożona. Bezwodna sól topi się ostro w 186—187° (rozkł.).

Analiza: 0,1782 g subst., traci 0,0071 g w 80° w próżni. — $C_{20}H_{24}N_2O_2Br_4 . 1\frac{1}{2}\,H_2O$ (671,09). — Obl. H_2O 4,03, znal. H_2O 3,98, 0,1708 g subst., 0,1885 g AgBr. — $C_{20}H_{24}N_2O_2Br_4 . 1\frac{1}{2}\,H_2O$ (671,09). — Obl. Br 47,64, znal. Br 46,96.

Chininon.

$$CH_2 = CH — C_7H_{11}N — CO — C_9H_5N(OCH_3)$$

A. **Usuwanie bromu z krystalicznego dwubromochininonu.** — 3 g dwubromochininonu odbromowano za pomocą jodku sodu w sposób podany w opisie otrzymywania cynchoninonu z dwubromocynchoninonu. Początek reakcji był natychmiastowy, gdyż roztwór ściemniał zaraz po dodaniu jodku sodu. Po 35-cio godzinnym gotowaniu przetwór reakcji zawierał jeszcze brom. Po 45 godzinach przerwano gotowanie i zasadę wydobyto w zwykły sposób. Z osuszonego wyciągu eterowego, po odpędzeniu rozpuszczalnika, otrzymano 2 g oleju, który po zwilżeniu suchym eterem zakrzepł na masę krystaliczną. Produkt był identyczny z chininonem otrzymanym przez P. Rabego[6]). T. topn.: 95° spływa, przy 102° staje się przeźroczysty. Skręcalność oznaczono w roztworze 99%-owego alkoholu. $[\alpha]_D^{20} = +76^0$ ($c = 1$, $l = 2$, $\alpha = +1{,}52^0$). Chininon wykazywał zgodnie z przewidywaniem mutarotację, która miała przebieg następujący:

Czas	α odczytane	$[\alpha]_D^{20}$
10 minut	+ 2,18°	+ 109°
20 „	+ 2,09°	+ 104,5°
25 „	+ 2,01°	+ 100,5°
30 „	+ 1,97°	+ 98,5°
75 „	+ 1,70°	+ 85,0°
2 godz.	+ 1,60°	+ 80,0°
15 „	+ 1,54°	+ 77,0°
28 „	+ 1,52°	+ 76,0°

B. **Usuwanie bromu z dwubromochininonu oleistego.** — Jak podano wyżej, ługi acetonowe dwubromochininonu nie są zdolne do wydzielenia krystalicznego osadu i pozostawiają, po odparowaniu do sucha, masę żywicowatą.

7 g ciemnej żywicowatej substancji rozpuszczano w 70 cm^3 etanolu, zobojętniono kwasem solnym i ogrzewano z 3 molami jodku sodu, rozpuszczonego w 25 cm^3 alkoholu, przez 46 godzin. Następnie wyodrębniono zasadę w zwykły sposób. Po odpędzeniu eteru z wyciągu eterowego, pozostał jasny olej w ilości 3,1 g, który zawierał jeszcze brom. Wytworu reakcji nie udało się przeprowadzić w stan krystaliczny.

Pikrynian I. — 3 g oleistego produktu odbromowania zadano 2,1 g kwasu pikrynowego w 500 cm^3 gorącego alkoholu. Strącił się olej, który po zastygnięciu roztworu powoli zakrzepł. Intensywnie żółto zabarwione skupienia krystaliczne. Wydajność 2,25 g. Sól zawierała chlorowiec. T. topn. 207—208° (rozkł.), przy 190° mięknie. Po zagęszczeniu ługów alkoholowych pod zmniejszonym ciśnieniem (temp. łaźni 30—35°, ciśn. 35—40 mm) wydzieliła się dalsza ilość pikrynianu identycznego z poprzednio opisanym.

Zasada wydzielona z pikrynianu zawierała nadal brom. Próby ponownego odbromowania jej za pomocą jodku sodu dały wynik ujemny. Reakcja odbromowania nie zachodziła. Roztwór reakcyjny barwił się tylko nieznacznie podczas gotowania z jodkiem sodu. Zasada wydzielona z mieszaniny poreakcyjnej po 50-godzinnym gotowaniu z jodkiem sodu zawierała nadal brom w ilości 2,54%.

Pikrynian II. — Zasadę pozostałą po ponownych próbach odbromowania, potraktowano znowu jednym molem kwasu pikrynowego. Sól wydzielała się w postaci szerokich igieł o t. topn. 217—218° (rozkł., zawierała jednak nadal jeszcze brom. Prawdopodobnie był to pikrynian chininonu, zanieczyszczony pikrynianem jakiejś jednobromopochodnej chininonu, powstałej w toku reakcji odbromowania na skutek reakcji ubocznej. Pikrynian próbowano oczyścić przez krystalizację z rozcieńczonego acetonu. Sól wydzieliła się z tego rozpuszczalnika w postaci długich żółtych igieł o t. topn. 221—222° (rozkł.), zawierających uparcie brom. Dalsza krystalizacja soli nie powodowała już podwyższenia temperatury topnienia. Sól jest w wodzie nierozpuszczalna. Również w gorącym acetonie pikrynian rozpuszczał się słabo.

Streszczenie.

Pozytywne wyniki w syntezie alkoloidów grupy chininy osiągnął pierwszy P. Rabe, otrzymując dwuhydropochodne chininy i chinidyny. Synteza całkowita samej chininy i chinidyny nie powiodła się temu bada-

czowi z powodu wielkiej wrażliwości łańcucha winylowego zawartego w cząsteczce tych alkaloidów. Opierając się na spostrzeżeniach wcześniejszych, a orientujących co do możliwości regenerowania alkaloidów macierzystych z ich dwubromopochodnych, opracowano szczegółową metodę syntetyczną dla otrzymania najpierw dwubromopochodnych ketonów chinowych z trójbromopochodnych toksyn chinowych, a dalej nienasyconych ketonów chinowych, stanowiących przedostatnie ogniwo w syntezie alkaloidów winylowych grupy chininy i cynchoniny. Rozwiązanie kwestii przejścia nienasyconych toksyn chinowych do nienasyconych ketonów chinowych otwiera drogę do syntezy samej chininy.

Praca niniejsza była wykończona już w czerwcu 1939 r., lecz z przyczyn od autorki niezależnych nie mogła dotąd zostać ogłoszona.

W okresie ostatniej wojny opracowali R. B. W o o d w a r d i W. E. D o e r i n g [10]) drogę do całkowitej syntezy chininy, wychodząc z m-hydroksy-benzylideno-aminoacetalu, przy czym w dalszym ciągu syntezy produktem przejściowym jest 7-hydroksy-izochinolina.

W znakomitej tej pracy dochodzą wspomniani badacze amerykańscy aż do (+)-chinotoksyny.

Badania niniejsze biorą właśnie toksyny chinowe za punkt wyjścia. Wykonane wcześniej, stanowią obecnie niejako uzupełnienie, lub są raczej dalszym ciągiem pracy autorów amerykańskich.

Poznański Uniwersytet.
Zakład Chemii Organicznej.

S u m m a r y.

It was P. R a b e who first obtained positive results in the synthesis of alkaloids of the quinine group. Starting from substituted quinoline and pyridine he prepared dihydroquinine and dihydroquinidine by means of several prolonged operations. The author however did not succeed in preparing quinine and quinidine, because these alkaloids contain an unsaturated side chain in their quinuclidine part undergoing certain undesired rearrangements during the synthetic process.

Quinotoxine occupies a central position in the synthesis of quinine. A quinuclidine group can be formed from it using either the N-bromo- or the C-bromoderivative. In the former case the result of the reaction is somewhat uncertain, whereas with the C-bromoderivative there is a possibility for bromine to be added to the unsaturated side chain. During the process of removing bromine an intramolecular rearrangement can occur.

All these difficulties were overcome by the present author in a systematic investigation. It was based on a previous observation made together with J. S u s z k o, which gave some orientation as to

the regeneration of natural alkaloids from their bromoderivatives. A detailed method was then worked out for the preparation first of brominated ketones of quinine and then of the corresponding unsaturated ketones. The latter constitute the last link in the synthesis of vinyl alkaloids of the quinine group. The substances isolated by the present author are mainly cristalline, their composition is well defined and as a result, the synthesis of quinine becomes clear and free from surprise.

By brominating the corresponding quinatoxines the author obtained crystalline dihydrobromides of tribromo-cinchotoxine (decomp. pt. 158—159°) and tribromo-quinotoxine (decomp. pt. 152—155°). Both salts have only a low specific rotation.

By the action of sodium ethylate on the above salts the author has succeeded in closing the bromotoxinic system through partial elimination of bromine and thus forming brominated cyclic ketones. On the base of analytical results these substances were described as dibromo-cinchoninon (decomp. pt. 171—172°) and dibromo-quininon (decomp. pt. 177°). Both are dextra-rotating and show the phenomenon of mutarotation, which is charasteristic for ketones of the quinine group.

The last phase of synthesis, i. e. the preparation of unsaturated ketones of quinine was accomplished by heating the neutral salts of the brominated ketones with sodium iodide in alcoholic solution. The reaction lasts approximatively 50 hours. The debrominated products were proved to be identical with the well known unsaturated ketones of the quinine group, i. e. cinchoninon (m. p. 120°, $[\alpha]_D^{20} = +78°$) and quininon (m. p. 102°, $[\alpha]_D^{20} = +76°$).

The results can be summarized as follows: The preparation of unsaturated ketones of quinine from unsaturated toxines opens the way to the synthesis of quinine and cinchonine.

PRZYPISY.

1) P. Rabe, W. Huntenburg, A. Schultze u. G. Volger, Ber. **64**, 2487 (1931); C. **1931**, II, 3487; 2) P. Rabe, Ber. **44**, 2088 (1911); Ber. **51**, 466 (1918); 3) A. Kaufmann, u. M. Huber, Ber. **46**, 2913 (1913); C. **1913**, II, 1760; 4) R. Ludwiczak i J. Suszko, Bull. Acad. Pol. **1939**, 60; 5) R. Ludwiczak i J. Suszko, Bull. Acad. Pol. **1939**. 70; 6) Ber **40**, 3655 (1907); Ann. **364**, 330 (1909); **373**, 85 (1910); 7) Ber. **28**, 1064 (1895); **33**, 3214 (1900); 8) C. r. **37**, 111 (1853), J. 1853, 473; 9) Ann. **178**, 244 (1875); 10) J. Amer. Chem. Soc. **66**, 849 (1944); **67**, 860 (1945).

ZOFIA SKROWĄCZEWSKA.

O UPROSZCZONEJ METODZIE OTRZYMYWANIA KWASU CHINOLINOWEGO I NIKOTYNOWEGO Z 8-OKSYCHINOLINY.

On a Simplified Method of Preparing Nicotinic and Quinolinic Acid from 8-Oxyquinoline.

(Otrzymano dn. 18. X. 1947).

Kwas chinolinowy względnie bezwodnik kwasu chinolinowego i kwas nikotynowy znalazły duże zastosowanie w syntezie „Coraminy" to jest dwuetyloamidu kwasu nikotynowego. Związek ten, wprowadzony do lecznictwa w 1920 roku [1]), cieszy się obecnie dużym wzięciem. Kwas nikotynowy do syntezy tej na skalę techniczną otrzymuje się przez utlenianie nikotyny kwasem azotowym [2]), lub chinoliny nadmanganianem potasu w roztworze alkalicznym [3]). Wszystkie inne metody otrzymywania kwasu chinolinowego względnie nikotynowego mają tylko znaczenie laboratoryjne. Jako materiału wyjściowego używa się przy ich stosowaniu przeważnie pochodnych chinoliny podstawionych w rdzeniu benzolowym jednym lub dwoma podstawnikami, co ułatwia działanie utleniające nadmanganianu, lub częściej kwasu azotowego. Znana jest też metoda utleniania wolnej chinoliny wodą utlenioną w ośrodku kwaśnym [4]). Metoda ta została przystosowana później także do 8-oksychinoliny [5]). Nie jest ona jednak wygodna w stosowaniu, gdyż operuje się w niej bardzo dużymi objętościami (na 24 g chinoliny około 2500 cm^3 roztworu), a maksymalna wydajność wynosi tylko 70% teorii.

Celem niniejszej pracy było opracowanie ekonomicznej i szybkiej metody otrzymywania kwasu chinolinowego i nikotynowego z 8-oksychinoliny. Oparto się na pracy [6]), wykonanej przed kilkunastu laty w tutejszej pracowni. Jako czynnik utleniający stosowany był tam kwas azotowy o gęstości 1,52. Duże ilości stężonego kwasu, kłopotliwego jego dozowanie, ewentualność zniszczenia preparatu przez zapalenie się spowodowało potrzebę modyfikacji tej metody. Przeprowadzone w tym kierunku eksperymenty wykazały, że do reakcji można użyć kwasu o znacznie niższym stężeniu. Reakcja przebiega w dwu stadiach. W pierwszym zachodzi nitrowanie 8-oksychinoliny, a w drugim utlenianie powstałej dwunitrooksychinoliny na kwas chinolinowy. Nitrowanie 8-oksychinoliny nawet 37%wym kwasem azotowym przebiega bardzo łatwo; wytworzona dwunitro-8-oksychinolina wydziela się w formie brunatnego osadu już po kilkunastu minutach ogrzewania. Dwunitrooksychinolina ogrzewana z cztero-

*) Praca wykonana w r. 1940-ym.

krotną ilością kwasu azotowego rozcieńczonego, np. 50%-wego przechodzi w ciągu kilkunastu godzin w kwas chinolinowy w wydajności prawie ilościowej. Należy tu zaznaczyć, że prowadzenie procesu w dwu stadiach nie jest koniecznym. Normalnie postępowano w ten sposób, że 8-oksychinolinę zadawano czterokrotną ilością 37%-wego kwasu azotowego w temperaturze pokojowej. Po kilku minutach rozpoczynała się egzotermiczna reakcja tak silna, że przy większych ilościach (od 50 g 8-oksychinoliny) należało kolbę chłodzić przez wstawienie do zimnej wody. Gdy wydzielanie tlenków azotu i wrzenie ustało, ogrzewano kolbę pod chłodnicą zwrotną. Wypadał wtedy brunatny osad dwunitrozwiązku. Po godzinie dodawano czterokrotną ilość kwasu azotowego 72%-wego (na wagę 8-oksychinoliny) i ogrzewano do wrzenia dalej. Osad przechodził stopniowo w roztwór. Po 18—20 godzinach reakcja była ukończona. Wtedy odpędzano całkowicie pod zmniejszonym ciśnieniem kwas azotowy i pozostały osad wytrawiano wodą. Do roztworu wodnego przechodzi azotan kwasu nikotynowego i część kwasu chinolinowego, a reszta kwasu chinolinowego (ok. 65%) pozostawała w formie osadu. Roztwór zawierający azotan kwasu nikotynowego i kwas chinolinowy odparowywano do sucha i nagrzewano do temperatury 190—200°. Następował wtedy rozkład azotanu kwasu nikotynowego i resztek kwasu chinolinowego z gwałtownym wydzielaniem tlenków azotu i bezwodnika węglowego, a cała masa, z której sublimował kwas nikotynowy, upłynniał się. Po kilkunastu minutach reakcja ustawała. Ponieważ przesublimowanie większych ilości kwasu nikotynowego byłoby kłopotliwe, nie robiono tego, tylko rozpuszczano osad w wodzie, sączono od zanieczyszczeń i odparowywano do sucha. Surowy kwas nikotynowy wysuszony i roztarty miał barwę jasno żółtą, t. top. 222—225. Ilość ługu zużyta przy jego miareczkowaniu odpowiadałaby preparatowi 98%-wemu, analogicznie surowy kwas chinolinowy okazał się produktem 90.5%-wym. Jeżeli reakcję utlenienia dwunitrozwiązku prowadzono dłużej, np. 24—26 godz., wtedy tworzyło się więcej kwasu nikotynowego. Dla uzyskania kwasu nikotynowego najwygodniej było prowadzić reakcję krótko do zniknięcia osadu dwunitrozwiązku, następnie odparować do sucha pod zmniejszonym ciśnieniem i zawartość kolby ogrzać do 190—200° dla zamiany kwasu chinolinowego na nikotynowy i rozłożenia azotanu kwasu nikotynowego. Wytworzony kwas nikotynowy rozpuszczano w wodzie i po przesączeniu wydzielano przez odparowanie do sucha. Otrzymano w ten sposób w przeliczeniu na 8-oksychinolinę 90—94% kwasu nikotynowego surowego.

Jak już wspomniano utlenienie 8-oksychinoliny rozcieńczonym kwasem azotowym do kwasu chinolinowego biegnie poprzez produkt pośredni. Daje się on wydzielić z masy reakcyjnej w postaci brunatnego osadu,

trudno rozpuszczalnego w rozcieńczonym kwasie azotowym i w innych rozpuszczalnikach za wyjątkiem pirydyny. Po kilkakrotnej krystalizacji otrzymano z niego substancję kanarkowo-żółtą o temp. rozkładu 320°. Analiza elementarna wykazała, że jest to dwunitrooksychinolina. Należało się spodziewać, że powinna to być 5,7-dwunitro-8-oksychinolina. W starszej literaturze jest kilka wzmianek o tym związku, lecz autorzy nie wyodrębnili go w stanie czystym, lecz w mieszaninie z mononitropochodną i analizowali sól sodową na zawartość sodu. R. Schmitt i F. Engelman[7]) otrzymali ten sam związek utleniając kwas 8-oksy-7-chinolinokarbonowy stężonym kwasem azotowym. Przez wlanie do wody wydzielali produkt reakcji i po przekrystalizowaniu z kwasu solnego stężonego zidentyfikowali jako 5,7-dwunitro-8-oksychinolinę. R. P. Dikshoorn[8]) i B. I. Arventi[9]) otrzymali ten sam związek, a krystlizując go z pirydyny wyosabniali w postaci żółto-zielonawych igieł, topiących się z rozkładem w 325°.

Te dane z literatury i wyniki analiz pozwalają stwierdzić, że związek pośredni w reakcji utlenienia 8-oksychinoliny na kwas chinolinowy jest 5,7-dwunitro-8-oksychinoliną.

Otrzymano ją ogrzewając do wrzenia w ciągu 4—5 godz. 8-oksychinolinę z czterokrotną ilością kwasu azotowego 37%-wego. Brunatno-żółty osad wydzielano przez wlanie produktu reakcji do wody, odsączenie, przemycie i wysuszenie. W tych warunkach można ją było wydzielić w ilości 55—60% teorii, gdyż reszta w czasie tego grzania przechodziła w kwas chinolinowy.

Część doświadczalna.

KWAS CHINOLINOWY I NIKOTYNOWY.

50 g 8-oksychinoliny w okrągłej kolbie, zadano 200 g kwasu azotowego 37%-wego i zamknięto chłodnicą zwrotną na szlifie. Kolbę chłodzono zimną wodą, a gdy egzotermiczna reakcja przeszła, ogrzewano ciecz przez godzinę do wrzenia przy czym wytwarzał się brunatny osad dwunitrochinoliny. Po dodaniu 200 g kwasu azotowego 72%-wego (d. I. 42) ogrzewano ciecz do wrzenia około 18 godzin. Osad stopniowo jaśniał i przechodził w roztwór. Uzyskany w ten sposób roztwór czerwono zabarwiony poddawano destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem dla odpędzenia kwasu azotowego i wody. Pozostałość wytrawiano zimną wodą. Do roztworu przechodził azotan kwasu nikotynowego i część kwasu chinolinowego, a główna masa kwasu chinolinowego pozostawała w osadzie. Tak otrzymany surowy kwas chinolinowy był produktem jasno-żółtym i po wysuszeniu ważył 37,4 g, co odpowiadało 65% wydajności teoretycznej.

Wodny roztwór kwasu chinolinowego i azotanu kwasu nikotynowego odparowano do sucha i poddano termicznemu rozkładowi w łaźni olejnej w temp. 190—200°. Następował rozkład azotanu i zamiana kwasu chinolinowego na nikotynowy, połączone z upłynnieniem całej masy, i wydzieleniem gazów. Gdy reakcja ta zakończyła się, zaczynał sbulimować kwas nikotynowy; wówczas ogrzewanie przerwano. Po oziębieniu zawartość kolby wytrawiono gorącą wodą, odsączono od zanieczyszczeń, odparowano i suszono. Otrzymano surowego produktu 12,3 g to jest 29% wyd. teor. Surowy kwas nikotynowy był barwy jasno żółtej i topił si ę wtemp. 222—225°. Łączna wydajność obu kwasów stanowi 94% wydajności teoret.

Wcelu otrzymania kwasu nikotynowego, reakcję prowadzono tak samo jak poprzednio. Po ukończonej reakcji odpędzono pod zmniejszonym ciśnieniem wodę i kwas azotowy, kolbę z suchym osadem nagrzewano na łaźni olejnej do 190—200°. Tlenki azotu wyciągano pompką wodną, a gdy zaczął sublimować kwas nikotynowy, ogrzewanie przerwano. Osad rozpuszczono w wodzie, odsączono od zanieczyszczeń, odparowano i osuszono. Otrzymano z 50 g 8-oksychinoliny kwasu niktynowego 38,2 g to jest 90% wydajności teoret. Kwas ten topił się w temp. 222—225°. Produkt przekrystalizowany z wody z dodatkiem węgla wykazywał właściwy punkt topliwości w 230°.

5,7-dwunitro-8-oksychinolina.

10 g 8-oksychinoliny zadano 40 g kwasu azotowego 37%-wego w kolbie okrągłej i zamknięto chłodnicą zwrotną. Po kilku minutach płyn rozgrzewa się silnie, wydzielają się tlenki azotu i ciecz zaczyna wrzeć. Gdy ta reakcja się zakończyła, ogrzewano zawartość kolby do wrzenia przez 4 godziny. Po ochłodzeniu ,zawartość kolby rozcieńczano wodą i odsączano żółty osad. Wysuszonego produktu było 9,3 g to jest 57,4% wyd. teor. Po kilkakrotnej krystalizacji z pirydyny otrzymano kanarkowo-żółte igły o temp. rozkładu 320° (czernienie i wydzielanie tlenków azotu).

Analiza: 0,3350 g substancji: 0,5671 g CO_2; 0,702 g H_2O
0,0248 g substancji: 4,13 cm^3 N (20°, 719 mm Hg).
$C_9H_5O_5N_3$ obliczono: C — 45, 95%, H — 2, 14%, N — 17,87%.
znaleziono: C — 46,16%, H — 2,34%,, N — 18,02%.

Summary.

A new method for obtaining quinolinic acid and nicotinic acid has been developed. The procedure is carried out in two steps: At first 5,7-dinitro-8-hydroxyquinoline is obtained from 8-hydroxyquinoline by treating with 37 p. c. HNO_3 in exotermic reaction for one hour. Then 72 p. c. HNO_3

is added and the reaction mixture is kept boiling for 18—20 hours. The result is an oxidation of dinitroquinoline to quinolinic acid and partly the transformation of the latter to nicotinic acid nitrate. The excess of HNO_3 and water is removed by evaporation under reduced pressure. The residue is extracted with water which dissolves nicotinic acid and part of quinolinic acid. The residue is crude quinolinic acid. The yield is 65 p. c. of the theoretical amount.

The water extract after being evaporated to dryness and heated to 190—200° yields nicotinic acid.

Better results can be obtained when the residue after evaporation of water and HNO_3 is heated to 190—200° (thermal decomposition). The yield of nicotinic acid thus obtained is 90 p. c. of the theoretical amount. This crude product melts at 222—225° and contains 98 p. c. of nicotinic acid (estimated by nitration).

The above method has the advantage of sparing time and nitric acid. It is also more convenient to work with 72 p. c. HNO_3 than with 95 p. c., as required in earlier procedures.

PRZYPISY

1) Frdl. XIV, 538; 2) Org. Synth. Coll. Vol. I, 378; 3) C. 1925, II, 616; 4) Walter Stix S. A. Bulgatsch; B. 65, 11; 5) C. 1932, II, 925; 6) E. Sucharda, Roczniki Chemii, 5, 449; 7) R. Schmitt, F. Engelmann, B. 20, 2692; 8) R. P. Dikshoorn, C. 1929, II, 1920; 9) B. J. Arventi, C. 1937, II, 1575.

Zakład Chemii Organicznej
Politechniki Lwowskiej i Wrocławskiej

WITOLD HERMANOWICZ

BADANIA NAD KWASEM ALANTOINOWYM.

I. Powstawanie kwasu alantoinowego z alantoiny.

STUDIES ON ALLANTOIC ACID.

I. The Formation of Allantoic Acid from Allantoin.

(Otrzymano dnia 4. VI. 1947)

WSTĘP.

Kwas alantoinowy, jako jeden z produktów przemiany azotowej, jest bardzo rozpowszechniony w świecie roślinnym i zwierzęcym. Występowanie kwasu alantoinowego u roślin zostało stwierdzone przez R. Fosse'a i jego szkołę. Badacze ci wyjaśnili, że kwas alantoinowy powstaje na drodze enzymatycznej z kwasu moczowego [9], [10], [11], [12], [13], [14]). U zwierząt kwas alantoinowy został wykryty, jako jeden z produktów przemiany purynowej, który pod wpływem enzymów ulega dalszemu rozpadowi do amoniaku.

W 1925 r. St. Przyłęcki pierwszy zwrócił uwagę na powstawanie nieznanego związku z alantoiny, na drodze enzymatycznej u żab; pod wpływem znalezionego przez niego enzymu, alantoinazy, alantoina ulegała hydrolizie, poprzez związek nieznany do mocznika i kwasu glioksalowego [22]). Podług Przyłęckiego u kręgowców (płazy) ta przemiana miała przebieg następujący:
kwas moczowy → alantoina → związek nieznany → mocznik + kwas glioksalowy.

Dalszą pracę nad zagadnieniem przemiany kwasu moczowego pod wpływem enzymów podejmuje Fosse, wraz ze swoją szkołą; stwierdzają oni, że kwas alantoinowy występuje w roślinach jako produkt pośredni pomiędzy alantoiną a mocznikiem [9],[13]). Przy czym wykrywają oni u wielu roślin i zwierząt alantoinazę, enzym, który prowadzi wg. Przyłęckiego do powstawania z alantoiny, kwasu alantoinowego — nieznanego związku pośredniego.

E. Stransky w 1933 r. ogłasza pracę [23]), w której podaje główne końcowe produkty przemiany purynowej i białkowej u kręgowców, pozostawiając problem powstawania tych produktów nadal otwarty. Przemiana azotowa u kręgowców podług Stransky'ego przedstawiona jest na tablicy I.

Tablica 1.

Kręgowce	Przemiana purynowa	Przemiana białkowa
Człowiek i człekokształtne	Kwas moczowy	Mocznik
Ssaki	Alantoina (pośredni kwas moczowy)	Mocznik
Ptaki i gady	Kwas moczowy z rozpadu	Kwas moczowy przez syntezę
Ryby i płazy	Mocznik	Mocznik

Ostatnie badanie Fosse'a[6]) i Brunela[4]) wyjaśniają genezę powstawania głównych produktów końcowych. Według nich rozbudowa enzymatyczna kwasu moczowego przebiega według schematu:

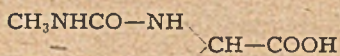
kw. moczowy —(urikaza)→ alantoina —(alantoinaza)→ kw. alantoinowy —(alantoikaza)→ mocznik + kw. glioksalowy

Taki przebieg przemian wraz z wykryciem przez Brunela[4]) nowego enzynu alantoikazy, zamieniającej kwas alantoinowy na mocznik i kwas glioksalowy, został stwierdzony u niektórych gatunków ryb. Przemiana azotowa może zatrzymać się na jednym z wyżej podanych związków ,których istnienie jest uwarunkowane obecnością wspomnianych enzymów. U ryb i płazów występują równocześnie wszystkie trzy fermenty, powodujące przemianę kwasu moczowego do mocznika, jednak niektóre gatunki ryb (Teleosten) posiadają w komórkach organizmu tylko urikazę i alantoinazę, wskutek czego, głównym końcowym produktem jest kwas alantoinowy[4]).

Kwas alantoinowy zasługuje na uwagę nie tylko z punktu widzenia biochemicznego, lecz także ze względu na swoje własności chemiczne. Kwas alantoinowy składa się z dwóch reszt mocznikowych podstawionych do kwasu glioksalnego — skąd pochodzi jego inna nazwa, kwasu dwuureidoglioksalowego.

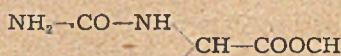
kwas alantoinowy.

Kwas alantoinowy, może dawać pochodne alkilowe z grupami NH_2 lub COOH.



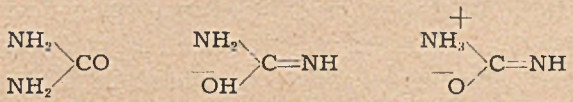
kwas homoalantoinowy

albo

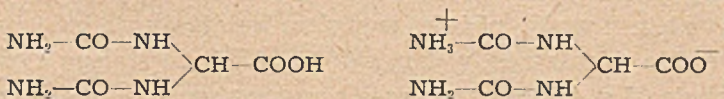


ester metylowy kwasu alantoinowego.

Na podstawie badań nad enzymatycznym rozszczepieniem mocznika i pomiarów stałych dielektrycznych roztworów mocznika, dokonanych przez W y m a n a [30]) F e a r o n przypuszcza ,że mocznik może posiadać budowę jonu obojnaczego [7]), mającego jednocześnie charakter kwasu i zasady.



Przez analogię można przypuszczać, że grupy mocznikowe, występujące w kwasie alantoinowym, mogą nadawać charakter jonu obojnaczego całej jego cząsteczce. Z pośród możliwych postaci kwasu alantoinowego wydaje się najprostszym przyjąć dwie formy: normalną i obojnaczą.



I. forma normalna II. jon obojnaczy

Własności jakościowe kwasu alantoinowego, znane są dawno; wiadomo, że kwas wypiera CO_2 z węglanów, daje się miareczkować z fenoloftaleiną, trudno rozpuszcza się w wodzie i organicznych rozpuszczalnikach. Bliższych danych liczbowych o jego właśnościach kwasowych, względnie zasadowych w piśmiennictwie nie znalazłem, dlatego postanowiłem oznaczyć prawdziwe, stałe termodynamiczne dysocjacji kwasu w różnych temperaturach, jednocześnie stwierdzić w jakiej postaci w roztworach występuje kwas alantoinowy. Pragnąc otrzymać czysty kwas alantoinowy przez hydrolizę alantoiny w roztworze alkalicznym, zetknąłem się przy tym procesie z dużymi trudnościami. Dlatego badania rozpocząłem od poznania przebiegu hydrolizy alantoiny w roztworze alkalicznym, ujmując to zagadnienie z punktu widzenia ściśle ilościowego.

C Z Ę Ś Ć I.

Jako produkt wyjściowy do badań, musiałem przede wszystkim otrzymać alantoinę. Początkowo syntezę alantoiny przeprowadzałem przez utlenianie kwasu moczowego w roztworze alkalicznym za pomocą $KMnO_4$ podług metody S u n d w i k a [29]). Jednak wskutek niesprecyzowanych warunków syntezy, wydajności były małe i dlatego zastosowałem metodę A d a m s' a [1]), polegającą na tej samej zasadzie, lecz posiadającą ustalone warunki przebiegu utleniania; osiągnąłem wydajność około 70% wartości teoretycznej.

Syntezę alantoiny podług A d a m s' a wykonywałem następująco: 50 g kw. moczowego zadawałem 1500 ml gorącej, destylowanej wody,

o temp. 75° i dodawałem 40 g NaOH, rozpuszczonego w 60 ml wody. Kwas moczowy rozpuszczał się łatwo, płyn zabarwiał się na kolor żółtawy. Roztwór oziębiałem do temperatury pokojowej, następnie dodawałem szybko porcjami 25 g drobno sproszkowanego $KMnO_4$ i skłócałem w ciągu 20 minut. Otrzymaną gęstą papkę odsączałem szybko pod zmniejszonym ciśnieniem na dużym lejku Büchnera (wydajność spada przy dłuższym zetknięciu się alantoiny z MnO_2). Przesącz zadawałem 65 ml stężonego kw. octowego do reakcji kwaśnej (przy czym obficie wydzielał się CO_2) i wstawiałem do chłodni na noc. Nazajutrz powstały osad odsączałem, przesącz zagęszczałem w próżni w temp. 60—70° C, do objętości 750—100 ml i pozostawiałem do krystalizacji w chłodni. Następnego dnia osad odsączałem, otrzymaną alantoinę odbarwiałem za pomocą węgla aktywnego (2—3 g), sączyłem i pozostawiałem do krystalizacji. Alantoinę jeszcze raz przekrystalizowywałem z wody, później suszyłem kolejno na bibule i w eksykatorze, wreszcie w suszarce, w temp. 100—105° C do stałego ciężaru. Wydajność około 35 g. Punkt topnienia otrzymanego produktu przy szybkim ogrzewaniu, poczynając od temperatury pokojowej wynosi 229—231° C. W ten sposób otrzymaną alantoinę używałem do dalszych badań. Tworzenie się kwasu alantoinowego w alkalicznym roztworze alantoiny, było już spostrzeżone w 1848 r. przez Schliepera [25]. Zauważył on, że alantoina w roztworze alkalicznym zmienia swoje własności już po kilku dniach, tworząc jakiś nieznany związek.

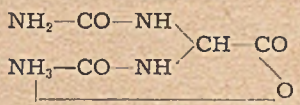
Dalej Mülder w 1871 r. wyosobnił sól potasową kw. alantoinowego [21]. W dalszym ciągu szereg badaczy, jak Simon [27], Ponomarew [23], Simon i Chavanne [26], Grimaux [16], pracują nad powstawaniem tego kwasu, bądź to przez hydrolizę alantoiny w roztworach alkalicznych, bądź też przez połączenie mocznika z kw. glioksalowym.

Te badania jednak nie określały ściśle warunków tworzenia się kwasu alantoinowego, dlatego w 1909 r., Behrend i Schultz [3], podają syntezę kwasu z alantoiny w roztworach alkalicznych, dla jednego grama alantoiny. „Jeden gram alantoiny dodaje się do roztworu 0.8 g KOH i 0.8 g H_2O, do całkowitego rozpuszczenia dodaje się jeszcze 3 krople wody; skrzepnięcie nie następuje, dodaje się następnie 0.2 g KOH — masa krzepnie; po 5 godzinach zachodzi całkowite rozpuszczenie i następnego dnia alantoinan potasu wydziela się w postaci stałego placka na dnie. Potem zlewa się ług, osad rozpuszcza się w 5 ml H_2O i oziębiając lodem, zadaje się HCl w nadmiarze, przy potarciu wydzielają się kryształy kw. alantoinowego. Wydajność 1 g, punkt topnienia z rozkładem wynosi 170—173°".

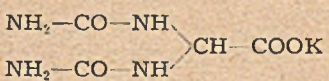
Kwas alantoinowy pod wpływem gorącej wody rozkłada się na mocznik i kw. glioksalowy. Reakcja rozkładu pod wpływem silnych kwasów i stężonych soli, przebiega nawet na zimno. Sole metali alkalicznych są

bardzo łatwo rozpuszczalne w wodzie. Przez ostrożne zakwaszenie kwasem siarkowym, albo solnym na zimno wytrąca się z nich kw. alantoinowy. Pocieranie pręcikiem szklanym przyśpiesza powstawanie osadu. Kwas octowy bez pocierania nie daje wcale osadu. Sól srebrowa kw. alantoinowego jest trudno rozpuszczalna w wodzie.

Powstawanie kwasu alantoinowego przez hydrolizę alantoiny odbywa się podług S i m o n a [27]) w dwóch fazach: w pierwszej fazie powstaje skrzep, który jest jakgdyby solą wewnętrzną o wzorze



w drugiej fazie, po oddzieleniu osadu od płynu, powstaje sól potasowa kwasu alantoinowego.



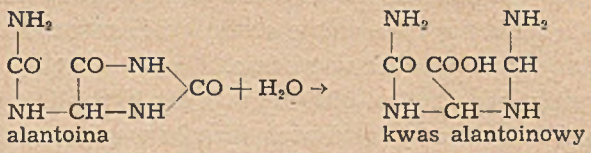
Poza chemicznymi metodami otrzymywania kw. alantoinowego, ostatnio K i s h u n R o [20]) podał enzymatyczny sposób rozszczepienia alantoiny do kwasu alantoinowego za pomocą fermentu alantoinazy. Opierając się na danych B e h r e n d' a i S c h u l t z' a, przystąpiłem do syntezy kw. alantoinowego, przy czym operując małymi ilościami produktów wyjściowych, otrzymywałem wyniki bardzo różne.

Po kilkudziesięciu próbach zastosowania powyższej metody, zmieniając czas i temperaturę hydrolizy oraz ilości alantoiny, nie mogłem osiągnąć zadowalających rezultatów, chociaż zachowałem ściśle warunki podane przez autorów. Otrzymywałem bądź alantoinę niezmienioną, bądź też po hydrolizie przy zadaniu kwasem, wcale nie wytrącał się osad, przy czym wydajność maksymalna nie przekraczała 40%. Nie zawsze hydrolizie towarzyszyło powstawanie skrzepu i jego rozdział, niekiedy skrzep powstawał po kilku dobach, podczas, gdy intensywnie wydzielający się zapach amoniaku, świadczył o zachodzącym rozpadzie już utworzonego kwasu alantoinowego. Błąd tkwił albo w niedokładnie ustalonym czasie hydrolizy przez B e h r e n d a, albo przy wytrącaniu kwasem siarkowym zachodził rozpad kwasu alantoinowego. Za krótka hydroliza niecałkowicie zmieniała alantoinę, za długa prowadziła do powstawania mocznika.

Dlatego postanowiłem zbadać bliżej przebieg hydrolizy alantoiny do kwasu alantoinowego.

W tym celu było niezbędnym oznaczenie stałych hydrolizy alantoiny w różnych temperaturach, przy różnych stężeniach i P_H, by na podstawie uzyskanych wyników móc podać jeden z najbardziej odpowiednich przypadków hydrolizy, umożliwiającej otrzymywanie kwasu alantoinowego.

Hydroliza alantoiny w roztworze alkalicznym przebiega wg. następującego równania:



i jest prawdopodobnie reakcją pierwszego rzędu (jednocząsteczkową).

Stałą szybkości takiej reakcji wyrażamy wzorem:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$$

gdzie t jest czas wyrażony w godzinach, a — stężenie alantoiny, x — stężenie kwasu alantoinowego.

Do badań przygotowałem 5 roztworów alkalicznych alantoiny o różnych P_H i stężeniach; rotwory podzieliłem na dwie części, z których jedną przechowywałem w termostacie na 25° C, drugą w chłodni o temperaturze 2.5 — 3° C.

I	roztwór	0.1	M	roztwór	alantoiny	w	0.1	N	KOH	P_H =	10.1
II	„	0.1	M	„	„	w	0·15	N	KOH	P_H =	12.8
III	„	0.1	M	„	„	w	0.2	N	KOH	P_H =	13.1
IV	„	0.2	M	„	„	w	0.5	N	KOH	P_H =	13.4
V	„	0.2	M	„	„	w	1.0	N	KOH	P_H =	13.7

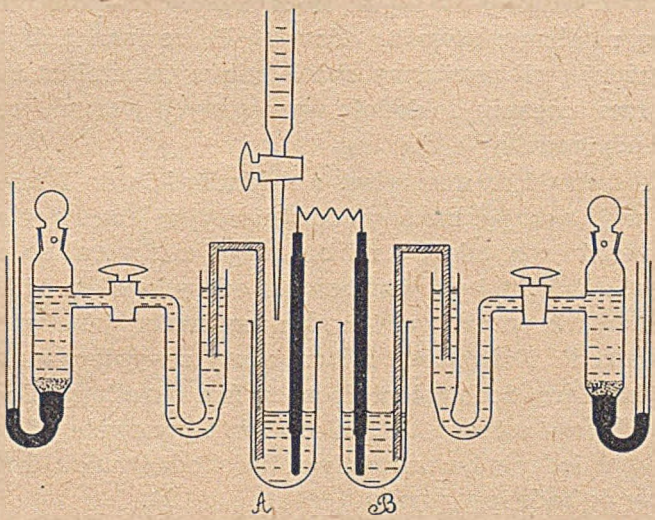
Dla określenia stałej szybkości reakcji, należy w pewnych odstępach czasu oznaczyć stężenie powstającego kwasu alantoinowego i podstawiać otrzymane wartości do wzorów. Stężenie powstającego kwasu możnaby stwierdzić w każdorazowo pobranej próbce, za pomocą metody F o s s e' a i innych autorów [2], [9], [11], [13], [14], jak ksanthydrolową, enzymatyczną itd.; jednak te metody są bardzo żmudne i wymagają sporo czasu, ponieważ zachodzi potrzeba oddzielenia kwasu alantoinowego od alantoiny. Tymi metodami, przy seryjnych analizach, nie mogłem się posługiwać, ze względu na niemożliwość ich wykonania w krótkim czasie. W poszukiwaniu metody znacznie szybszej, chociażby mniej dokładnej, postanowiłem zastosować sposób potencjometrycznego miareczkowania, za pomocą elektrod antymonowych w zestawieniu różnicowym.

Na podstawie już przedtem poczynionych badań, nad samorzutną przemianą alantoiny na kwas alantoinowy stwierdziłem, że stałe termodynamiczne dysocjacji alantoiny i kwasu alantoinowego są znacznie od siebie odległe (10^{-9} i 10^{-4}) co pozwalało przypuszczać, że takie oznaczanie da się przeprowadzić z wystarczającą dokładnością.

Schematyczna konstrukcja ogniwa do elektromiareczkowania za pomocą elektrod antymonowych w zestawieniu różnicowym daje się przedstawić:

$$\underset{\text{moderator}}{\underset{\text{nas.}}{Hg \mid Hg_2Cl_2 \mid KCl\ Sb_2O_3 \mid Sb}} \mid \underset{\text{płyn miareczkowy}}{\underset{\text{nas.}}{Sb_2O_3 \mid KCl \mid Hg_2Cl_2 \mid Hg}}$$

A B



Rys. 1.

Powyższe zestawienie zostało opisane dokładnie przez Gex[15]) i w zmodyfikowanej postaci przez Hermanowicza i Łozowskiego[18]). Zestawienie bezpośrednie elektrody pomocniczej z elektrodą antymonową nie daje dobrych wyników [8]), [24]), ponieważ potencjał $Sb_2O_3 \mid Sb$ zależy od wielu warunków, np. zetknięcia się z powietrzem powierzchni elektrody ,stopnia zanurzenia itd. Przy zestawieniu różnicowym powyższe wpływy kompensują się i pozwalają mierzyć siły elektrobodźcze skonstruowanego ogniwa z dokładnością do jednego milivolta.

Do elektromiareczkowań były użyte 2 elektrody kalomelowe o równych potencjałach i dwie elektrody antymonowe, w postaci identycznych pałeczek antymonowych, o średnicy 3 mm i dł. około 10 cm, oprawionych prawie na całej długości w rurki szklane, przy czym przestrzeń pomiędzy rurką szklaną, a pałeczką antymonową była zalana piceiną, by płyn nie mógł się dostać wewnątrz. Elektrody odpowiednio były szlifowane [18]) i układ cechowano za pomocą moderatorów o ściśle oznaczonych P_H.

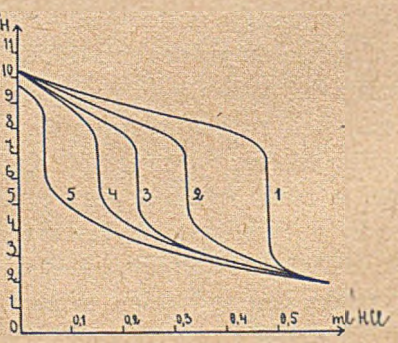
P_H moderatorów oznaczałem za pomocą elektrodki strzykawkowej wodorowej ,opisanej przez Hermanowicza[17]). Celem skalibrowa-

nia układu napełniałem naczyńka A i B (rys. I) moderatorem o $P_H = 1$, albo $P_H = 2$; po dojrzaniu elektrodek [15]), [18]) siła elektrobodźcza (E) takiego ogniwa winna wynosić 0 mv w wypadku identyczności elektrod, zwykle E wahała się w granicach 1 mv. Później zmieniałem w naczyńku B kolejno moderatory, o stopniowo wzrastającym P_H i odczytywałem E. Znalezione wartości E w mv i odpowiednie P_H wyznaczałem w układzie osi współrzędnych (E, P_H); otrzymywałem prawie prostą, która zaczynając od $P_H = 11$ wzwyż, przechylała się ku osi x (E). W ten sposób mając wyznaczoną krzywą, mogłem z łatwością odczytać P_H ze znanej siły elektrobodźczej. Dla każdej serii pomiarów codziennie wyznaczałem nową krzywą, która przy przestrzeganiu dokładnie wymaganych warunków, nieznacznie odbiegała od poprzedniej [15]), [18]).

Siłę elektrobodźczą mierzyłem z dokładnością do 1 mv w temperaturze pokojowej, stosując metodę kompensacyjną Pogendorfa. Przy elektromiareczkowaniu wlewałem 5 ml badanego roztworu do naczyńka B, zanurzałem mieszadełko i po wymieszaniu odczytywałem siłę elektrobodźczą. W naczyńku A pozostawał ten sam moderator, jaki był użyty do cechowania elektrod. Następnie z mikrobiurety z wypływem wyciągniętym w cieniutką kapilarę, dodawałem do naczyńka określoną ilość dokładnie nastawionego kwasu solnego N/1, mieszałem i ponownie odczytywałem E. Żeby umożliwić dodanie bardzo małych ilości odczynnika, koniec kapilary był zanurzony do badanego płynu.

Prowadząc ostrożnie miareczkowanie, można było uchwycić skok potencjału, spowodowany ukończeniem miareczkowania soli sodowej alantoiny w granicach 0.01 — 0.02 ml. dodanego odczynnika. Do miareczkowania użyłem odczynników dość stężonych N 1-nych, celem otrzymania wyraźniejszych skoków potencjału, które są mniejsze przy roztworach rozcieńczonych.

Mając siłę elektrobodźczą, odczytywałem z wykresu odpowiednie P_H; notowałem czas trwania hydrolizy i wykreślałem odpowiednią krzywą



Rys. 2.

w osiach współrzędnych. W ten sposób miareczkowałem każdą serię, przechowywaną w temperaturze 2.5° — 3° i 25°.

Przy określaniu czasu przebiegu hydrolizy, brałem czas od chwili przygotowania roztworu do wlania go do naczyńka do miareczkowania.

Na podstawie znalezionych wartości, przedstawionych na tablicy I, wykreśliłem krzywe miareczkowania serii I (25° C) rys. 2.

Tablica 1.

L. Krzywej	ml dodanego HCl N/1	MV	P_H	Po upływie czasu t godzin
1	0.0	445	10.3	0
	0.1	391	9.4	
	0.2	368	8.9	
	0.3	347	8.4	
	0.4	318	7.9	
	0.5	33	2.6	
	0.6	16	1.8	
2	0.0	446	10.3	24
	0.21	347	8.5	
	0.3	289	7.4	
	0.4	63	3.2	
	0.5	12	2.3	
	0.6	— 15	1.8	
3	0.0	433	10.1	46
	0.2	309	7.8	
	0.3	77	3.4	
	0.4	38	2.7	
	0.5	21	2.1	
	0.6	— 22	1.7	
4	0.0	437	10.2	70
	0.1	359	8.8	
	0.2	118	4.3	
	0.3	78	3.4	
	0.4	52	2.7	
	0.5	19	2.3	
	0.6	— 2	1.9	
5	0.0	409	9.7	143
	0.1	147	4.8	
	0.2	88	3.7	
	0.3	61	3.1	
	0.4	36	2.7	
	0.5	7	2.2	
	0.6	— 13	1.7	

Krzywa 1 przedstawia przebieg miareczkowania alantoiny niezmienionej; jak widać z rysunku, krzywa moderuje w granicach P_H 8 — 10, co jest zupełnie zgodne ze stałą dysocjacji alantoiny, która jest rzędu 10^{-9}. Po upływie 24 godzin część alantoiny uległa hydrolizie (krzywa 2). Po zmiareczkowaniu soli sodowej alantoiny następuje ostry spadek siły elektrobodźczej E, uwidoczniający się w przegięciu się krzywej. Dalej w miareczkowaniu biorą udział pośrednie produkty hydrolizy i kwas alantoinowy. W tej części krzywa moderuje w granicach P_H 4 — 2.

Załóżmy, że odległość pomiędzy osią rzędnych a przegięciem krzywej I, oznacza 100% alantoiny niezmienionej, zaś po całkowitej hydrolizie alantoiny przegięcie musiałoby nastąpić na osi rzędnych, ponieważ wziąłem dokładnie 5 ml 0.1 M roztworu alantoiny w 5 ml N/10 NaOH.

Odległość od osi rzędnych do przegięcia krzywej I oznaczam przez 100, czyli — *a* — w podanym wzorze na stałą szybkość reakcji.

Po hydrolizie punkt przegięcia krzywej 2 leży bliżej osi rzędnych, wobec czego odległość od rzędnej do punktu przegięcia, przyjmuję za niezmienioną alantoinę (a — x), zaś odległość od tego punktu do takiegoż na krzywej I, za powstały kwas alantoinowy. W ten sposób, na podstawie wykreślonych krzywych, znajduję, jaka część alantoiny uległa hydrolizie po określonym czasie.

Wyniki dla serii I w temp. 25° przedstawiam na tablicy 2.

Tablica 2.

L krzywej	po upływie godzin t	pozostało alantoiny niezmienionej a — x
1	0	100%
2	24	68%
3	46	52%
4	70	32%
5	143	10%

Nie biorąc pod uwagę końcowego etapu hydrolizy — P_H roztworu wynosi przeciętnie 10.1.

Mając powyższe dane podstawiłem je do wzoru dla K zakładając, że reakcja jest jednocząsteczkowa, zgodnie z równaniem stechiometrycznym, przy czym a = 100, otrzymałem:

t = 24 godz.	K = 0.0161
t = 46 godz.	K = 0.0160
t = 70 godz.	K = 0.0160
t = 143 godz.	K = 0.0160

stąd średnia wartość stałej szybkości K rozpadu alantoiny przy P_H = 10.1 i temperaturze 25°C wynosi 0.0160.

W powyższy sposób miareczkowałem wszystkie próbki pozostałych seryj.

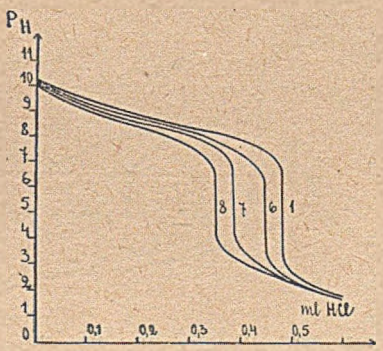
Tablica 3.

Seria I $t = 3{,}5^0$. $P_H = 10{,}1$

L krzywej	ml dodanego HCl N/1	MV	P_H	t czas	a — x	K
	0.00	430	10.1			
	0.21	354	8.7			
	0.30	332	8.2			
6	0.40	283	7.3	48	93	0.00151
	0.45	63	3.2			
	0.50	16	2.3			
	0.60	— 19	1.7			
	0.00	432	10.1			
	0.20	350	8.6			
	0.30	326	8.1			
7	0.40	84	3.6	146	80	0.00151
	0.50	22	2.4			
	0.60	— 8	1.8			
	0.00	425	10.0			
	0.10	371	9.0			
	0.20	343	8.4			
	0.25	326	8.1			
8	0.30	301	7.6	217	73	0.00145
	0.35	109	4.0			
	0.40	65	3.2			
	0.50	18	2.3			
	0.60	— 10	1.7			

$K_{\text{średnie}} = 0.00149$ w temp. 3.5^0 C przy $P_H = 10.1$

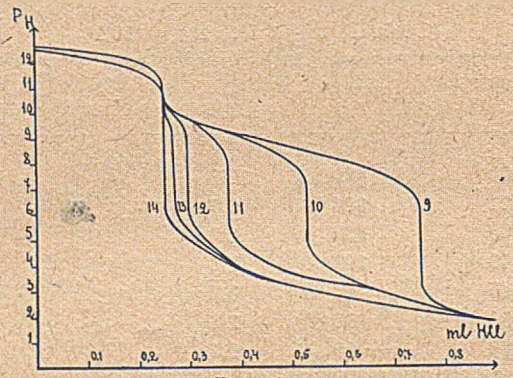
Na rysunku 3 jest podany przebieg miareczkowania podług tabl. 3.



Rys. 3.

Ze względu na oszczędność miejsca nie podaję dalej poszczególnych miareczkowań — przytaczam tylko krzywe przebiegu miareczkowania.

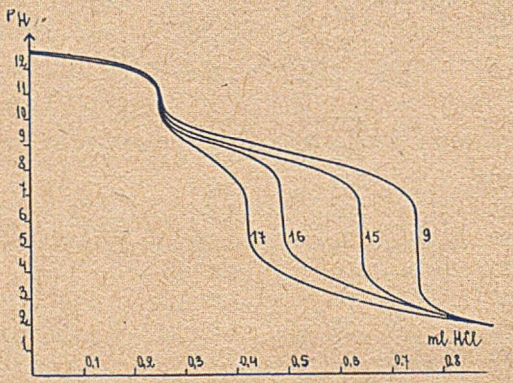
Seria II t = 25° C P_H = 12.7—12.8 stęż. alantoiny 0.1 M



Rys. 4.

$K_{średniej}$ 0.0554

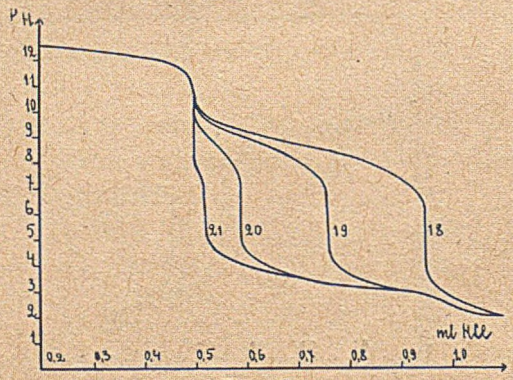
Seria II t = 3° C P_H = 12.7—12.8 stęż. alantoiny 0.1 M



Rys. 5.

$K_{średnie}$ 0.00509

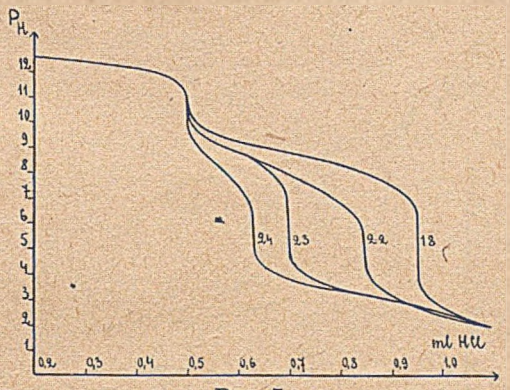
Seria III t = 25° C P_H = 13 stęż. alantoiny 0.1 M



Rys. 6.

$K_{średnie}$ 0.0644

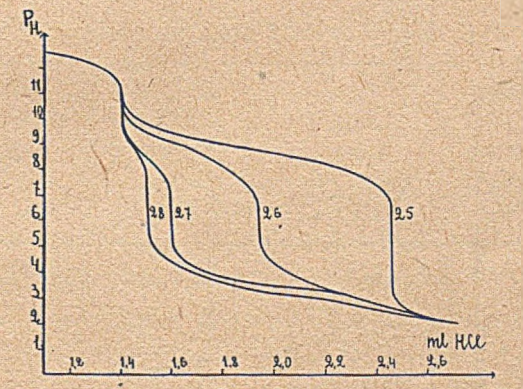
Seria III t = 3° C P_H = 13 stęż. alantoiny 0.1 M



Rys. 7.

$K_{średnie}$ 0.00570

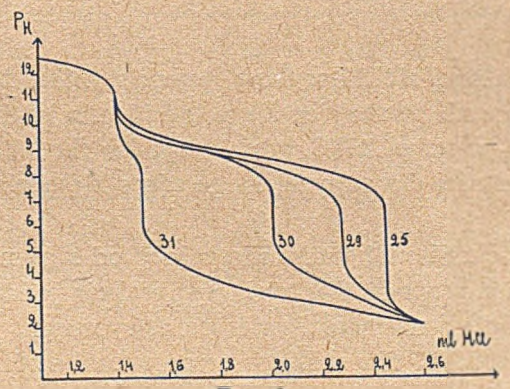
Seria IV t = 25° C P_H = 13.4 stęż. alantoiny 0.2 M



Rys. 8.

$K_{średnie}$ 0.0760

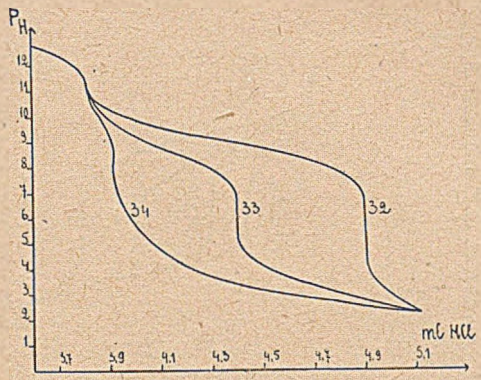
Seria IV t = 3° C P_H = 13.4 stęż. alantoiny 0.2 M



Rys. 9.

$K_{\text{średnie}}$ 0.00639

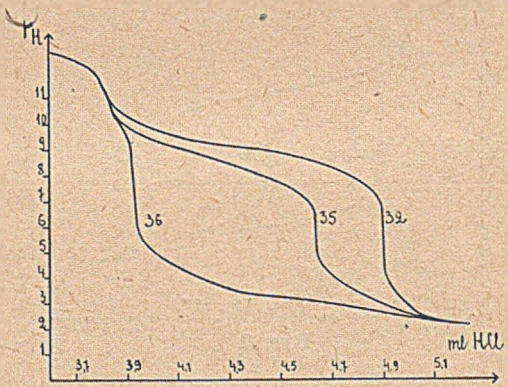
Seria V t = 25° C P_H = ca 13.8 stęż. alantoiny 0.2 M



Rys. 10.

$K_{\text{średnie}}$ 0.1140

Seria V t = 3° C P_H = ca 13.8 stęż. alantoiny 0.2 M



Rys. 11.

$K_{\text{średnie}}$ 0.01070

Z zestawienia wartości K w danej temp. wynika, że można je przyjąć jako wielkości stałe, wahające się w granicach błędu użytej metody. Przy wyższych P_H w temp. 25° C, gdzie rozpad zachodzi stosunkowo szybko, prawdziwe wartości dla stałych, mogą nieco się odchylać od otrzymanych przeze mnie.

Stałość K w określonej temp. nie zależy od stężenia substratów, co wskazuje, że reakcja rozpadu alantoiny jest reakcją jednocząsteczkową, tj. przebiegającą zgodnie z równaniem stechiometrycznym.

Mając oznaczone K dla różnych temperatur, można określić prawdziwy spółczynnik temperaturowy dla danej rekcji.

W praktyce jednak posługujemy się spółczynnikiem temperaturowym Vant Hoffa — jest to stosunek $\frac{K_{t+10}}{K_t}$ szybkości reakcji, przebiegających w temperaturach odległych od siebie o 10° C.

Zakładając, że $\gamma = \frac{K_{t+10}}{K_t}$ zmienia się nieznacznie z temperaturą, zgodnie z Vant Hoffem można napisać dla temperatur t_1 i t_2

$$\frac{K_{t_2}}{K_{t_1}} = \gamma \frac{t_2 - t_1}{10}$$

stąd

$$\lg \gamma = \frac{10 \lg \frac{K_{t_2}}{K_{t_1}}}{t_2 - t_1}$$

Podstawiając do wzoru otrzymane wartości K mamy:

Seria	$K_{25°}$	$K_{5°}$	$t_2 - t_1$	$\lg \gamma$	γ
I	0.0160	0.00149	21.5	0.480	3.02
II	0.0554	0.00509	22.0	0.485	3.06
III	0.0644	0.00570	22.0	0.479	3.02
IV	0.0760	0.00639	22.0	0.485	3.05
V	0.1140	0.01070	22.0	0.485	3.05

Mając spółczynniki temperaturowe w zakresie 3°—25°, przy określonym P_H można w przybliżeniu obliczyć czas potrzebny dla rozkładu alantoiny na kwas alantoinowy w temperaturze wyższej niż 25° C.

Pragnąc zbliżyć się do warunków syntezy B e h r e n d a i S c h u l t z'a, zbadałem jeszcze dwie serie roztworów alkalicznych alantoiny, bardziej stężonych.

Seria	stęż. KOH	P_H w przybl.	stęż. alantoiny
VI	1.5 N	14.2	1.1 M
VII	ca 7 N (30%)	14.8	2.6 M

Przy takich wysokich stężeniach ługu. P_H z trudnością daje się oznaczyć i wymaga specjalnych warunków, dlatego podane wartości P_H znalazłem rachunkowo, zakładając przy tym, że nawet w tak stężonych roztworach ług jest całkowicie zdysocjowany. Bezwzględnie, prawdziwe wartości P_H będą znacznie niższe.

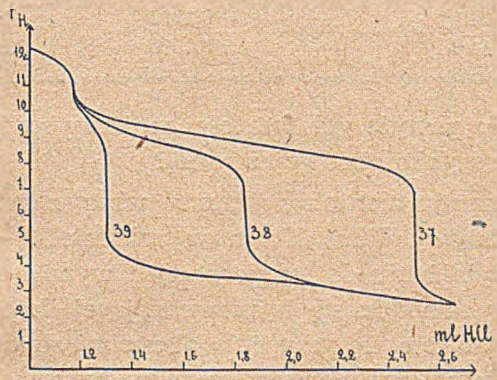
Tablica 12.

Seria VI, temp. 25° C, przy P_H = około 14.

L krzywej	ml dodanego HCl N/1	Mv	P_H	t czas	a — x	K
	0.00	747	—			
	0.60	711	13.0			
	1.00	654	12.4			
	1.10	596	12.0			
	1.15	520	11.5			
	1.20	483	10.3			
	1.30	458	9.8			
	1.50	430	9.3			
37	1.60	422	9.1	0	100	—
	1.95	395	8.6			
	2.00	390	8.55			
	2.35	355	7.99			
	2.40	347	7.7			
	2.45	339	7.5			
	2.50	285	5.9			
	2.55	106	3.0			
	2.60	89	2.7			
	0.50	727	13.1			
	1.00	654	12.4			
	1.05	637	12.2			
	1.10	614	11.9			
	1.20	487	10.3			
	1.25	462	9.8			
	1.30	445	9.5			
	1.35	434	9.35			
	1.40	424	9.1			
38	1.45	415	9.0	3.75	51	0.179
	1.55	398	8.7			
	1.60	390	8.5			
	1.75	371	8.1			
	1.80	320	7.1			
	1.85	210	5.1			
	1.90	163	4.1			
	1.95	146	3.8			
	2.00	135	3.6			
	2.45	86	2.6	Zaczyna się wytrącanie kw.		
	2.65	77	2.5	alantoinowego		
	0.50	726	13.1			
	1.00	656	12.4			
	1.10	623	12.0			
	1.15	585	11.5			
	1.20	474	10.1			
	1.25	349	7.7			
	1.30	214	5.1			
39	1.35	178	4.4	20	3.75	0.165
	1.40	161	4.1			
	1.70	132	3.5			
	2.00	125	3.4			
	2.20	114	3.2			
	2.30	108	3.1			
	2.40	88	2.7			
	2.60	82	2.6			

Przygotowane roztwory alkaliczne alantoiny serii VI i VII, przechowywano w temperaturze 25° C. Do miareczkowania brałem 1 ml roztworu alantoiny, dodawałem 4 ml wody i miareczkowałem jak poprzednio. Miareczkowanie tak stężonych roztworów bez rozcieńczenia było niemożliwe, ponieważ przy dodawaniu kwasu roztwór się rozgrzewał, powodując hydrolizę niezmienionej alantoiny. W tablicy 12 podany jest przebieg miareczkowania.

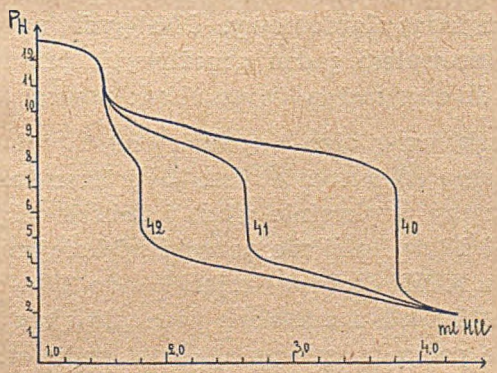
$K_{średnie}$ = 0.172 w temp: 25° C, przy P_H = ca 14



Rys. 12.

Dla serii VII podaję tylko krzywą przebiegu miareczkowania, pomijając liczbowe dane.

Seria VII temp. 25° C P_H w przybliżeniu 14.8



Rys. 13.

$K_{średnie}$ = 0.232.

Wartości K serii VI i VII różnią się dość znacznie od seryj poprzednich, z powodu dużej szybkości hydrolizy.

Otrzymane wyniki przedstawione są na tabeli 14.

Tablica Nr 14.

Seria	P_H	$K_{5°C}$	$K_{25°C}$	Czas 98% rozpadu w 25°C.	γ
I	10.1	0.00149	0.0160	245	3.02
II	12.8	0.00509	0.0554	70	3.06
III	13.1	0.00570	0.0644	60	3.02
IV	13.4	0.00639	0.0760	51	3.05
V	13.8	0.01070	0.1140	34	3.05
VI	14.1	—	0.1725	23	—
VII	14.8	—	0.2320	17	—

Z zestawienia powyższych wartości możemy stwierdzić, że w miarę wzrostu P_H, stałe szybkości również rosną.

Szybkość rozpadu alantoiny wzrasta wraz z temperaturą; współczynnik temperaturowy Vant Hoffa w zakresie 3°—25° C nie należy w pierwszym przybliżeniu do temperatury i wynosi około 3. Alantoina podczas hydrolizy zamienia się w przeważającej ilości na kwas alantoinowy, dlatego uważałem, że przy 98% alantoiny zhydrolizowanej, proces ten praktycznie się kończy. Dalsza hydroliza przyniosłaby stratę wytworzonego kwasu alantoinowego. Podług C l a u s'a w roztworze alkalicznym alantoiny występują końcowe produkty hydrolizy [8]): NH_3,CO_2, $(COOH)_2$ i CH_3COOH w kwaśnym — $(NH_2)_2$ CO i CHOCOOH [9]).

W rubryce 5-ej tablicy 14, podałem czas potrzebny, żeby 98% alantoiny w temp. 25° uległo hydrolizie, tj. by alantoina praktycznie całkowicie przekształciła się na kwas alantoinowy. Następnie, na podstawie uzyskanych wyników, opracowałem jeden z możliwych przypadków alantoiny, który może służyć do otrzymania kwasu alantoinowego.

Do 10 g sproszkowanej alantoiny dodajemy 20 ml 30% KOH, po rozpuszczeniu wstawiamy do termostatu na 25° i trzymamy 17—20 godzin, następnie rozcieńczamy trzykrotnie wodą i dobrze oziębiając lodem, dodajemy H_2SO_4 2—3 N, w ilości nieznacznie większej niż potrzeba do zobojętnienia użytego KOH, doprowadzając P_H do 2.6—2.8 wobec błękitu bromotymolowego. Po kilku minutach powstaje biały, krystaliczny osad (pomaga pocieranie pałeczką szklaną). Przy nadmiernym zakwaszeniu osad może wcale nie wypaść, — jak również za małe zakwaszenie prowadzi do niezupełnego wytrącenia kwasu alantoinowego, co zmniejsza wydajność. Osad odsączamy, przemywamy wodą do zaniku reakcji na H_2SO_4 (przy czym część kwasu alantoinowego się rozpuszcza) i suszymy w eksykatorze nad $CaCl_2$ w ciągu 1—2 dni. Wydajność 70—85%. Przy niecałkowitej hydrolizie często tworzą się osady maziste, trudno sączące się, wówczas

wskazanym jest osad rozpuścić w ługu i pozostawić na kilkanaście godzin, wreszcie postępować jak wyżej.

Kwas alantoinowy jest związkiem stosunkowo mało rozpuszczalnym w wodzie; wg moich badań w litrze wody w temp. pokojowej rozpuszcza się 1.2—1.3 g. Przy ogrzewaniu kwas alantoinowy topi się w temp. ca 168° z jednoczesnym rozkładem, chociaż K l e i n i T a u b ö c k podają p. t. 193° [19]). Produkt otrzymany nie jest zupełnie czysty i wymaga oczyszczenia do badań dokładnych.

Oczyszczanie kwasu alantoinowego za pomocą wymywania wodą nie dawało zadawalających rezultatów. Przekrystalizowywanie kwasu alantoinowego jest niemożliwe, ponieważ łatwo rozpada się na mocznik i kwas glioksalowy. Nawet w temp. 35° w roztworze o P_H = 3—3.5, zachodzi widoczny rozpad kwasu alantoinowego w ciągu kilkunastu minut, jak to stwierdziłem w późniejszych badaniach nad jego stałą dysocjacji. F o s s e podaje [13]), że przy P_H — 7.3 kwas alantoinowy nie rozkłada się wcale, gdy przy P_H — 6.8 po 5 dniach był obecny kwas glioksalowy.

Otrzymany kwas alantoinowy oczyszczałem przez rozpuszczanie go w ługu i ponowne wytrącanie za pomocą HCl lub H_2SO_4. Rozpuszczanie i wytrącanie odbywało się podczas oziębiania wg wyżej podanych wskazówek. Tak otrzymany kwas wykazuje znacznie większy stopień zanieczyszczenia (badania na N, wykazywały mniejszą jego zawartość w kwasie o 0.5—1%, niż wynikało z obliczenia teoretycznego). Przez kilkakrotne rozpuszczanie i wytrącanie kwasu alantoinowego otrzymywałem czyste preparaty. Kwas alantoinowy wysuszony w eksykatorze nad $CaCl_2$ w ciągu 1—2 dni i dalej suszony w temp. 100° C, jak również w próżni, nie traci na ciężarze, zaś w temp. 110—120° zachodzi wyraźny rozkład. Kwas alantoinowy daje się miareczkować wg B e h r e n d a [3]) z lakmusem, wg mnie miareczkowanie z fenolftaleiną daje wyniki lepsze. Jednak przy miareczkowaniu wolnego kwasu alantoinowego otrzymywałem kwasowość zawsze o 1% niższą, niżby to wypadało ze wzoru. Charakterystycznym jest fakt, że w roztworach miareczkowanych kwasowość zgadza się w granicach błędu doświadczalnego z ilością N, znalezioną metodą Kjeldahl'a.

Do badań jest o wiele dogodniejszą sól sodowa kwasu alantoinowego, którą można otrzymać znacznie czystszą, niż kwas alantoinowy. Sól sodową kwasu alantoinowego otrzymywałem w sposób następujący:

Surowy kwas alantoinowy rozpuszczałem oziębiając, dodawałem stęż. NaOH do reakcji alkalicznej wobec fenoloftaleiny w bardzo nieznacznym nadmiarze, nadmiar zobojętniałem 1—2 kroplami stęż. CH_3COOH do reakcji słabo kwaśnej, przesączałem przez lejek Schott'a Nr 4; klarowny przesącz zadawałem 8—10-krotną objętością czystego 96% alkoholu etylowego. Początkowo wytwarzała się mleczna zawiesina, która po wstawieniu

do chłodni na noc dawała piękne kryształy alantoinianu sodu, krystalizujące się jako nieduże dwuściany układu trójskośnego. Alkohol zlewałem, osad rozpuszczałem w nieznacznej ilości wody (roztwór nasycony), zadawałem ponownie 8—10-kroną ilością alkoholu i wstawiałem do chłodni na noc. Przekrystalizowywanie powtarzałem 3—4 razy, otrzymując sól wysokiej czystości. Zauważyłem, że kryształty alantoinianu sodu, zawieszone w alkoholu, pod wpływem światła słonecznego ulegały ściemnieniu. Analiza takiego związku, wysuszonego początkowo w eksykatorze, później w temp. 100° do stałego ciężaru, wykazywała stale ciężar za duży około 7.7% w stosunku do ilości znalezionego azotu, co wskazywało, że sól jest zanieczyszczona jakąś substancją, nie zawierającą N. Po szeregu badań zastosowałem suszenie soli pod zmniejszonym ciśnieniem. Dla zilustrowania przebiegu suszenia soli sodowej kwasu alantoinowego, podaję następujący przykład:

Do suszenia wzięto 300 mg soli suszonej w eksykatorze w ciągu dwóch dni.

alantoinian sodu
suszony w 100° w ciągu 1 godz. traci na wadze 1%
„ 120° w „ 1 „ „ „ „ 2%
dalej ciężar się nie zmienia, przy wyższej temp. ca 130° następuje częściowy rozkład.

Suszenie w próżni

alantoinian sodu
suszony w 60— 80° w ciągu 1 godz. traci na wadze 3%
„ w 80—100° w „ 1 „ „ „ „ 3%
„ w 100° w „ 1 „ „ „ „ 2.5%

Dalej suszony ciężaru nie zmienia, wobec czego należy przypuszczać, że podczas suszenia najprawdopodobniej wydziela się woda krystalizacyjna, chociaż może również wydzielać się alkohol etylowy, absorbowany przez sól. Po wysuszeniu soli badałem ją na zawartość azotu metodą mikro Kejldahla.

Analiza wysuszonego w próżni alantoinianu sodowego, przy kilkakrotnym przygotowaniu nowych prepartów, dała następujące wyniki: Na zobojętnienie wytworzonego NH_3 z kwasu alantoinowego

1) Powinno się zużyć HCl N/10 21.23 ml, zużyto 21.18 różnica 0.25%
2) „ „ „ „ „ 24.43 ml, „ 24.36 „ 0.28%
3) „ „ „ „ „ 25.05 ml, „ 25.04 „ 0.04%

Wyniki otrzymane świadczą, że alantoinian sodu jest preparatem dostatecznie czystym. Alantoinian sodu jest substancją białą o budowie krystalicznej, krystalizuje w układzie trójskośnym, tworząc dwuściany, bardzo

łatwo rozpuszcza się w wodzie. Wysuszony w próżni jest wysoce hygroskopijny, jednak nie rozpływa się na powietrzu. Odczyn ma obojętny wobec lakmusu, (P_H 5.6—7.5). Roztwory stężone alantoinianu sodu z azotanem srebra dają osady, rozcieńczone albo wcale tej reakcji nie dają, albo dopiero po dłuższym czasie. Z $BaCl_2$ osad nie powstaje. F o s s e podaje [9]), jako odczynnik charakterystyczny na kwas alantoinowy (właściwie na kwas glioksalowy) reakcję Schriver'a. Chlorowodorek fenylohydrazyny + HCl stęż. i roztwór 5% K_3 [Fe (CN)$_6$] w obecności kwasu alantoinowego po ogrzaniu daje krwisto czerwone zabarwienie, które można wykorzystać do oznaczeń ilościowych [11]). Niniejsze badania, zgodnie ze Stranskym, wykazują, że reakcja Schriver'a, wobec kwasów mineralnych, nie jest specyficzną dla kwasu alantoinowego. Alantoina przy ogrzaniu, nawet z kwasem octowym, daje silnie czerwoną reakcję Schriver'a, wobec czego ta reakcja jest charakterystyczną na kwas glioksalowy, a nie alantoinowy.

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

Stwierdzono, że sumaryczny rozpad alantoiny w roztworze alkalicznym do kwasu alantoinowego przebiega zgodnie z równaniem stechiometrycznym i jest reakcją jednocząsteczkową. Nie jest wykluczone, że w przemianie alantoina → kwas alantoinowy powstają związki pośrednie.

Oznaczono stałe szybkości (K) reakcji rozpadu w roztworze alkalicznym alantoina → kwas alantoinowy oraz spółczynniki (γ) temperaturowe Vant Hoffa w zależności od temperatury i P_H roztworu.

Na podstawie uzyskanych wartości K i γ opracowano jeden z możliwych przypadków hydrolizy alantoiny, który wyzyskano do otrzymywania kwasu alantoinowego. Również opracowano metodę otrzymywania czystego alantoinianu sodu, uwzględniając jego swoiste zachowanie się podczas suszenia.

Wilno. Zakład Chemii Fizjologicznej
Uniwersytetu Stefana Batorego.

S u m m a r y.

It was stated that the transformation of allantoin to allantoinic acid in alkaline solution according to the stoichiometric equation proceeds as a reaction of the first order.

It is not improbable that transition products can be formed during this transformation.

The velocity constant K of the reaction in alkaline solution and van't Hoff's temperature coefficient γ was determined for various temperatures and pH-values of the solution.

The obtained values of K and γ were utilized in working out a procedure for the preparation of allantoinic acid. The method represents one of the cases of hydrolysis of allantoin.

A new method of preparing sodium allantoinate was also worked out taking into account its specific behaviour during the process of drying.

PRZYPISY.

1) Adams, Organic Synteses XII; 2) F. W. Allen, L. R. Ceredo, J. Biol. Chem. **93**, 293 (1931); 3) Behrend i Schultz, Ann. **365**, 21 (1909); 4) A. Brunel, Bull. soc. chim. biol. 19, 747, 805, 1027 (1937); 5) A. Brunel i G. Chapelle, Bull. soc. chim. biol. **4—6**, 427 (1947); 6) Ad. Claus, Ber **7**, 226 (1874); 7) W. R. Fearon, Biochem. J. **30**, 1652 (1936);8) F. Fenwick i E. Gilman, J. Biol. Chem. **84**, 605 (1929); 9) R. Fosse, L'Uree Paris 1928; 10) R. Foss i A. Brunel, Compt. rend. **188**, 426, 1067, 189, 213 (1929); 11) R. Fosse i V. Bossuyet, Compt. rend. **188**, 107 (1929); 12) R. Fosse, A. Brunel i P. de Graeve, Compt. rend. **188**, 1418, 189, 716, (1929), 190, 79 (1930); 13) R. Fosse, P. de Graeve i P. E. Thomas, Comp. rend. **195**, 1198 (1932), 196, **883**, 1264 (1933), **197**, 370 (1933); 14) R. Fosse, A. Brunel, P E. Thomas i G. T. Sarazin, Compt. rend. **191**, 1025, 1153, 1388 (1930); 15) M. Gex, Arch. Phys. Biol. IX 2, 110 (1931); 16) Grimaux, Ann. chim. phys. **5**, 11, 356, 1877; 17) W. Hermanowicz, Roczniki Chem. **15**, 290, (1935); 18) W. Hermanowicz i J. Łozowski, Med. Dośw. i Społ. **20**, 3—4, 153 (1935); 19) G. Klein i K. Tauböck, Biochem. Z. **241**, 424, (1931); 20) Kishun Ro, Chem. Zentr. I 2056, 1932; 21) Mulder, Liebigs Ann. **159**, 362 (1871); 22) St. Przyłęcki, Arch. Intern. de physiol. **24**, 237 (1925), **27**, 159, 1926); 23) J. Ponamarew, Ber. **11**, 2125, 1878; 24) E. J. Roberts i F. Fenwick, J. Am. Chem. Soc. **50**, 2125 (1928); 25) Schlieper, Ann. **67**, 231, (1848); 26) L. J. Simon i G. Chavanne, Compt. rend. **143**, 51 (1906); 27) L. J. Simon, Compt. rend **138**, 426, (1904); 28) E. Stransky, Biochem. Z. **266**, 287, (1933); 29) Er. E. Sundwik, Hoppe-Seyl, Z. Physiol. Chem. **41**, 343, (1904); 30) W. Jr. Wyman, J. Am. Chem. Soc. **55**, 4116 (1933).

FELIKS POLAK

O ADSORBCJI NA WĘGLANIE WAPNIA*)

Sur l'adsorption par le carbonate de chaux.

(Otrzymano dn. 19. IX. 1947).

Jedną z najciekawszych czynności w cukrownictwie, jeżeli idzie o przebiegające przy tym reakcje fizyko-chemiczne, jest niewątpliwie oczyszczanie soku buraczanego za pomocą defeko-saturacji. Szereg prac przeprowadzonych w ostatnich latach zajmował się przemianami, jakie zachodzą podczas saturacji, czyli podczas nasycania zdefekowanego soku bezwodnikiem węglowym, przy czym wydziela się węglan wapnia. W pracach tych Stanék, Jebavy i inni autorzy udowodnili, że tworzący się węglan wapnia usuwa z roztworu sole wapniowe wielu kwasów organicznych i nieorganicznych, a poza tym ciała barwne występujące w produktach cukrowniczych [1]), [2]), [3]), [4]). Jednym z pierwszych, który zwrócił uwagę na to, że usuwanie różnych związków z roztworu należy uważać jako adsorbcję i w ten sposób stworzył teoretyczne podstawy do badania tych zjawisk był K. Smoleński [5]). Nasycanie soku zdefekowanego prowadzi się w cukrownictwie do pewnej określonej alkaliczności; w razie przekroczenia w dół tej alkaliczności ciała usunięte uprzednio z roztworu przechodzą z powrotem do roztworu. Zjawisko to, zwane przesaturowaniem, nie jest dokładnie zbadane; Spengler i Smoleński podają jako przyczynę tej resorbcji obniżenie się alkaliczności poniżej pH = ok. 11; przy tym pH skoagulowane na defekacji koloidy są najmniej rozpuszczalne [7]), [6]). Nie można jednak uważać tego tłumaczenia za wystarczające, ponieważ do roztworu przechodzą i związki, które niewątpliwie nie są koloidami.

Celem pracy tu przedstawionej miało być dokładniejsze zbadanie zjawisk zachodzących na świeżo się wytrącającym węglanie wapnia. Aby uczynić warunki możliwie najbardziej odtwarzalne, w pierwszej części pracy, działałem roztworem sody na roztwór octanu wapnia, co wytwarzało w roztworze osad $CaCO_3$; oba preparaty były chem. czyste. Dla studiowania adsorbcji używałem roztworu tego samego melasu wzgl. roztworu barwika syntetycznego Ponceau 4 R trzykrotnie przekrystalizowanego i wykazującego 11,08% Na [8]).

---

*) Praca wykonana w Zakładzie Technologii chem. org. og. i węglowodanów Politechniki Warszawskiej przed wojną.

W erlenmajerkach przygotowywałem odpowiednią ilość roztworu octanu wapnia, barwika, wody i ewentualnie innych dodatków tak, aby objętość wynosiła 200-s cm^3, następnie dodawałem s cm^3 roztworu 2N sody, przy czym czas wlewania takiej samej ilości roztworu sody był zawsze ten sam i wynosił dla 5 cm^3 20". Podczas wlewania sody i następnie jeszcze przez dwie minuty mieszałem płyn energicznie ręcznie, a następnie pozostawiałem przez 10 minut w spokoju. W osobnych próbach przekonałem się, że przy dłuższych czasach mieszania wyniki pozostały bez zmiany. Pomiary były prowadzone w temp. pokojowej 20—21° C. Osad następnie odfiltrowywałem przez takie same sączki ilościowe, odrzucając pierwszą połowę i upewniwszy się uprzednio, że bibuła nie adsorbuje barwików z roztworu. Kilkadziesiąt pomiarów adsorbcji, przeprowadzonych w warunkach wyżej podanych, zarówno dla barwika melasowego, jak i Ponceau 4R dało zadawalającą odtwarzalność wyników. I tak np. próby z 0,5 g $CaCO_3$ i 0,5 mg barwika Ponceau 4R wielokrotnie przeprowadzone dały takie wyniki odbarwienia: 66,7%, 65,8; 68,7; 66,8; 66,9; 66,0; 68,8; 67,8.

Ilości barwika w filtracie, po adsorbcji — oznaczałem kolorymetrycznie przy pomocy aparatu Duboscq'a. W osobnych pomiarach upewniłem się, że stężenie barwika Ponceau 4 R jak i melasowego mają się do siebie odwrotnie, jak wysokości warstw w obu cylindrach aparatu Duboscq'a. Tam, gdzie przy adsorbcji używałem odczynników, pozostających w płynie po odfiltrowaniu, tam też i do roztworów porównawczych dodawałem odpowiednie ich ilości, aby pomiary przeprowadzać w tych samych warunkach.

Wpływ nadmiaru jonów $Ca^{\cdot\cdot}$ wzgl. CO''_3. Podczas przeprowadzania pomiarów adsorbcji na $CaCO_3$ zauważyłem, że jeżeli w roztworze znajduje się większa ilość octanu wapnia, niż potrzebna do przereagowania z sodą, to uzyskuję lepsze wyniki na odbarwianie, mimo tego, że ilość wytrącającego się $CaCO_3$ jest taka sama. Zjawisko to było tak ciekawe i dotychczas nigdzie nie opisane, że postanowiłem je bliżej zbadać.

Pomiary, przy których systematycznie zmieniałem ilości cm^3 2 N octanu wapnia wzgl. 2 N roztworu sody w nadmiarze, dla barwika melasowego i Ponceau 4 R umieściłem w poniższych tabilcach.

Roztwór melasu (4 g/200 cm^3); $CaCO_3$ — 2 g; 20 cm^3 2 N octanu wapnia i 20 cm^3 roztworu 2 N Na_2CO_3.

Nadmiar jonów $Ca^{\cdot\cdot}$ cm^3 roz. 2 N	—5	—1	—0,5	—0,25	0	0,25	1,0	2,5	3,75	5,0	7,5	10	15
% odbar.	13,5	14,2	14.2	16,7	19,5	23,2	26,6	30,8	32,2	37,0	40,3	43,6	45,0

Roztwór barwnika Ponceau 4 R (20 mg/200 cm^3); $CaCO_3$ — 0,5 g.

Nadmiar jonów Ca·· cm^3 roz. 2 N	—1	0	0,4	1	2	3	5,7	8,4	11,1	15,0	16,4	21,8
% odbar.	—0,8	16,2	33,2	53,7	60,4	65,9	67,6	67,7	68,5	69,4	68,4	69,9

Ogólny przebieg zjawiska jest dla obu barwików taki sam. Używanie nadmiaru jonów Ca·· powoduje wzrost adsorbcji, początkowo silny następnie słabszy, zastosowanie zaś nadmiaru jonów CO_3" (nadmiar sody) osłabia adsorbcję wzgl. przy barwiku Ponceau 4 R zupełnie ją niweczy.

Szczegółowsze rozważanie osiągniętych tu wyników nasuwało jeszcze niepewność, czy przypadkiem zmiany w pH powstające np. przy zastosowaniu nadmiaru sody nie są powodem silnego osłabienia adsorbcji. Dla usunięcia tej niepewności przeprowadziłem dwie serie pomiarów na 0,5 g $CaCO_3$; w jednej serii miałem stale 5 cm^3 2 N sody w nadmiarze; w każdej serii zmieniałem ilości dodawanego 1 N NaOH; przy wszystkich próbach 4 g melasu w 200 cm^3.

Nadmiar jonów Ca··

cm^3 roztw. 1 N NaOH wprowadz.	0	0,1	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	5,0	10,0
% odbarw.	30,6	31,7	34,0	42,0	49,8	51,1	52,3	47,9	40,8	40,1	40,6	37,3

Nadmiar jonów CO_3"

cm^3 roztw. 1 N NaOH wprowadz.	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	5,0
% odbarw.	6,8	12,1	14,8	17,4	18,0	18,6	19,9

We wszystkich próbach zwiększenie alkaliczności powoduje zwiększenie adsorbcji, a równocześnie przy nadmiarze jonów Ca·· odbarwienie jest stale silniejsze, niż przy nadmiarze jonów CO_3". To przemawia jednoznacznie za wpływem nadmiaru jonów Ca·· wzgl. $CO"_3$. Poza tym zaobserwowałem, że w serii, gdzie był nadmiar jonów Ca··, poczynając od próby, w której znajdowało się 2 cm^3 1 N NaOH, osad $CaCO_3$ był bardzo objętościowy i dopiero po dłuższym czasie zmniejszał swoją objętość; w serii z nadmiarem jonów CO_3" w żadnym wypadku nie występował osad objętościowy.

Chociaż dotychczas nie spotkałem wzmianki o wpływie nadmiaru jonów Ca·· wzgl. CO_3" na wielkość adsorbcji na węglanie wapnia, to jednak jest prawie pewne, że zjawisko to w zasadzie swojej nie różni się od zja-

wisk opisanych w literaturze w pracach np. Fajansa, Kolthoffa i in.[8]), [9]), [10]), [11]). Wspólną cechą tych zjawisk jest fakt, że na adsorbentach zbudowanych w rodzaju soli, trudno rozpuszczalnych w danym środowisku obecność nadmiaru katjonu (anjonu), tworzącego siatkę krystaliczną wzmacnia (osłabia) adsorbcję anjonu wogóle ulegającego adsorbcji. Kolthoff nazywa ten rodzaj adsorbcji „adsorbcją wymienną". W moich próbach zarówno barwik melasowy, jak i barwik Ponceau 4 R mają charakter kwaśny; anjon tych barwików jest zabarwiony.

Adsorbcja na węglanie wapnia i izoterma Freundlicha. Cechą charakterystyczną zjawisk określanych nazwą adsorbcja jest ich przebieg dający się przedstawić przy pomocy tzw. izotermy Freundlicha. Postanowiłem zbadać, jak będzie wyglądać przebieg adsorbcji barwika melasowego i Ponceau 4 R na świeżo strącającym się węglanie wapnia.

Najpierw przeprowadziłem pomiary adsorbcji obu barwników na węglu aktywnym, Norit. Adsorbcja w obu wypadkach miała przebieg zgodny z izotermą Freundlicha $\lg \frac{x}{m} = a \lg c^{1/n}$.

Przy próbach adsorbcji na świeżo strącającym sią $CaCO_3$ sprawa się komplikuje. Mamy tu do czynienia z adsorbentem nieustabilizowanym w przeciwieństwie do węgla aktywnego. Ulega on z czasem zmianom, które z rezultacie prowadzą do bardzo silnego osłabienia zdolności adsorbcyjnych, jak to w osobnych próbach stwierdziłem.

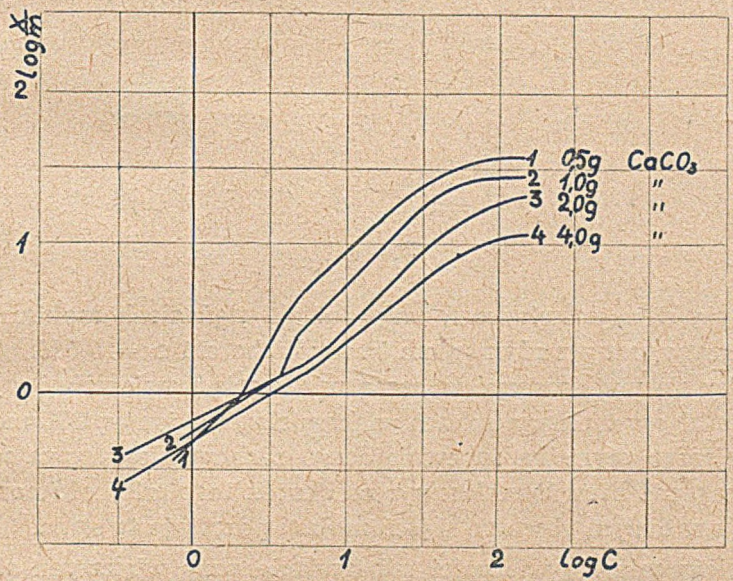
0,5 g $CaCO_3$ wytwarzałem w 100 cm^3 roztworu i po różnych czasach dodawałem 100 cm^3 roztworu z 4 g melasu.

Wiek strątu	30 sek.	2 min.	10 min.	20 min.	40 min.
% odbarwienia	30,5	30,5	25,0	20,7	16,0

Z drugiej strony obecność pewnych ciał w roztworze w czasie wytrącenia ma wpływ na wielkość powierzchni adsorbcyjnej strącającego się $CaCO_3$, prawdopodobnie powodując zachowanie większej porowatości wytrąconego osady przez dłuższy czas. W próbach opisanych powyżej przy wytrącaniu $CaCO_3$ w obecności Na OH, zauważyłem, że tworzący się osad w obecności większego stężenia jonów hydroksylowych ma znacznie większą objętość, która tylko powoli się zmniejsza; równocześnie adsorbcja na takim osadzie jest większa. Systematyczne próby przeprowadzone nad adsorbcją obu barwików na $CaCO_3$ zdają się wskazywać, że i stężenie barwika ma wpływ na wielkość dostępnej powierzchni tworzącego się osadu. Na skutek tego jednak seria pomiarów przeprowadzona w ten sposób, że ta sama ilość osadu tworzyła się w obecności różnych stężeń bar-

wika nie była przeprowadzona z zachowaniem warunków, jakie leżą u podstawy równania F r e u n d l i c h a , tzn. używanie stale tej samej ilości takiego samego adsorbentu.

Przeprowadziłem kilkanaście serii pomiarów adsorbcji barwika melasowego i Ponceau 4 R, zmieniając ilości adsorbentu, a używając tego samego wyjściowego stężenia barwika i używając tej samej ilości adsorbentu, a zmieniając stężenie wyjściowe barwika. Z tych kilkunastu serii przedstawiam tu graficznie 4 serie w układzie $\lg \frac{x}{m}$ lg c, dla barwika melasowego.

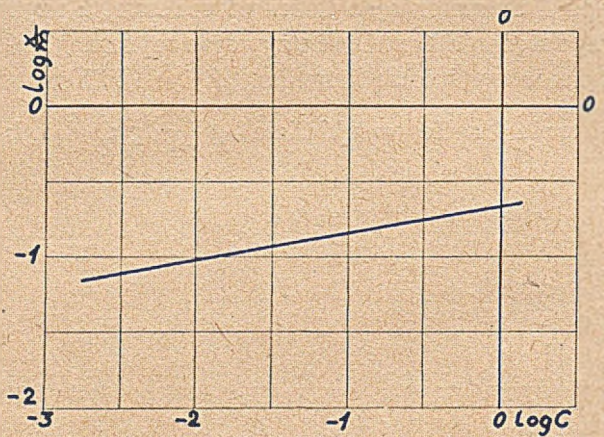


Rys. 1.

W każdej serii ilość adsorbentu była ta sama i wynosiła przy krzywej 1-szej — 0,5 g; 2-giej — 1,0 g; 3-ciej — 2,0 g i 4-tej — 4,0 g; stężenia melasu w obrębie każdej serii zmieniały się od 0,25 g do 35 g na 200 cm^3. We wszystkich pomiarach używano tego samego nadmiaru jonów Ca^{++} (5 cm^3 2 N roztworu octanu wapnia na 200 cm^3) i oprócz tego roztworu buforującego składającego się z NH_4Cl i NH_3 tak, że pH prób wahało się w granicach 8,9—9,1.

Z krzywych powyższych widać, że przebieg adsorbcji wykazuje odchylenia od równania Freundlicha, co się tłómaczy w dużym stopniu labilnością osadu $CaCO_3$. Ogólnie można jednak powiedzieć, że są dość duże obszary stężeń melasu, gdzie krzywe mają przebieg prostolinijny zgodny z równaniem Freundlicha.

Rys. 2-gi przedstawia przebieg odbarwiania roztworu melasu (stężenia melasu od 2 do 35 g na 200 cm^3) na 0,5 g $CaCO_3$, przy użyciu 2 cm^3 1 N NaOH/200 cm^3: (tutaj już buforu nie używałem) i 5 cm^3 2 N octanu wapnia w nadmiarze.



Rys. 2.

Z wyjątkiem doświadczeń przy dużych stężeniach melasu przebieg adsorbcji jest zgodny z równaniem Freundlicha a 1/n = 0,646. Ta zgodność dałaby się wytłómaczyć tą samą wielkością powierzchni wytrącającego się $CaCO_3$; w tych warunkach większe stężenie jonów OH' może objąć rolę silniejszego czynnika zapewniającego zachowanie parowatości przez dłuższy czas, niż barwik melasowy; na skutek tego wielkość powierzchni adsorbentu w dużym obszarze stężeń melasu pozostaje ta sama.

Zmniejszanie się wielkości odbarwiania przy większych stężeniach melasu jest spowodowane wprowadzeniem wraz z melasem większych ilości cukru, a obecność cukru ma wpływ na adsorbcję, jak poniższe wyniki przedstawiają.

Wpływ sacharozy na adsorbcję. Podaję tu wpływ 1) sacharozy w ilości 19 g/100 cm^3 roztworu na odbarwienie barwika Ponceau 4 R i 2) sacharozy przy różnych stężeniach na odbarwienie roztworu melasu (4,5 g melasu na 200 cm^3). Wytrącałem 0,5 g $CaCO_3$ wobec nadmiaru jonów $Ca^{\cdot\cdot}$.

1) mg barwika	15	3,75	0,5
% odbarw.	13,2	7,2	0,0
odbarw. norm.	70,0	64,0	20,0

2) sacharozy g na 100 cm^3	0	1,59	3,08	6,16	12,32	24,64	46,2
% odbarw.	30,7	28,2	28,2	27,0	24,1	19,7	15,3

Nieco większe stężenie sacharozy w roztworze powoduje obniżenie wielkości odbarwienia, co jest prawdopodobnie wywołane adsorbcją cukru na powierzchni adsorbentu. Obniżenie się adsorbcji na węglu aktywnym, wywołane sacharozą stwierdzili różni autorzy [12]), [13]), [14]). Prawdopodobnie przyczyna w obu wypadkach jest ta sama.

Wpływ uprzednio dodanego węglanu wapnia. Węglan wapnia otrzymałem działaniem sody na roztwór octanu wapnia, przy nadmiarze tego ostatniego; osad przemyłem przez dekantację i trzymałem pod wodą przez 20 dni. Osad z wodą dawał zawiesinę bardzo prędko osiadającą, składającą się z dość dużych kryształów. 0,5 g $CaCO_3$ wytrącanego w obecności 511,5 mg tej zawiesiny odbarwiło roztwór barwika Ponceau 4 R w 43,2%, podczas gdy odbarwienie bez tej zawiesiny wynosiło 68,8%.

Ten krystaliczny węglan wapnia roztarłem w moździerzyku agatowym i przeprowadziłem w jego obecności pomiary adsorbcji barwika Ponceau 4 R.

mg roztartego $CaCO_3$	0	6,6	13,1	32,8	65,3
% odbarwienia	67,8	60,4	22,2	13,9	6,9

Drobno roztarty $CaCO_3$ znacznie silniej obniża adsorbcję barwika, niż osad grubo krystaliczny. Taki przebieg zjawiska nasuwa przypuszczenie, że wytrącanie $CaCO_3$ w obecności uprzednio dodanego, ustabilizowanego węglanu wpania daje znacznie szybciej ustabilizowany węglan wapnia, który posiada tylko nieznaczne zdolności adsorbcyjne.

W drugiej części niniejszej pracy przeprowadziłem kilka serii pomiarów, używając innej metody, niż w części pierwszej; wprowadzałem do roztworów $Ca(OH)_2$, zawierających sacharozę (15%) gazowy CO_2 i w ten sposób naśladowałem techniczną saturację soków. Stosunkowo prosta aparatura była zaopatrzona w rotametr, regulujący przepływ CO_2 z pożądaną szybkością. Kolba, w której się odbywała saturacja była zaopatrzona w szybko obrotowe mieszadło. Saturowałem roztwory zawierające 20 g melasu i 1,6 g. CaO w litrze. Większość doświadczeń przeprowadziłem w temp. 20°. Bez zatrzymywania dopływu gazu pobierałem z kolby małe próbki, w których oznaczałem: alkaliczność (CaO nieprzereagowany), zabarwienie (po odwirowaniu osadu), i pH. Podaję wyniki jednej z prób (VI):

Czas satur. w min.	CaO g/100 cm^3	p H	Ilość $CaCO_3$ wytrącon. w %	% odbarw.
0	0,138	—	0	0
10	0,026	—	81,2	41,1
12	0,008	9,6	93,9	39,7
14	0,003	9,0	97,6	33,6
15	0	8,4	100,0	27,8

Otrzymałem największe odbarwienie (41,1%) po 10 min., kiedy 81,2% wapna z roztworu się wytrąciło, a roztwór zawierał jeszcze ok. 0,03 g CaO na 100 cm^3, a więc dość znaczny nadmiar jonów $Ca^{\cdot\cdot}$. Jeżeli saturację prowadzi się dalej, odbarwianie się zmniejsza; barwik już zaadsorbowany przechodzi z powrotem do roztworu, występuje resorbcja, która się zwiększa w miarę, jak alkaliczność i stężenie jonów $Ca^{\cdot\cdot}$ się obniżają W tym momencie przerwałem dopływ CO_2 i wprowadziłem do kolby roztwór Na_2CO_3 (1,5 cm^3 roztworu 1/10 N Na_2CO_3 na 20 cm^3); po 2 min. stwierdziłem, że odbarwienie wynosi 16,7% a pH 9,0; wprowadzenie nadmiaru jorów CO_3 wywołało dalszą silną resorbcję. A więc i przy tej metodzie prowadzenia doświadczeń wpływ nadmiaru jonów $Ca^{\cdot\cdot}$ wzgl. CO_3" jest ten sam, co przy otrzymywaniu osadu przy pomocy roztworów octanu wapnia i sody.

Zjawisko resorbcji, które opisałem, a które się zaznacza wystąpieniem powrotnego zabarwienia roztworów z chwilą kiedy alkaliczność obniży się poniżej pewnej granicy, przypomina bardzo zjawiska obserwowane przy pierwszej saturacji, jeżeli się ją „posunie za daleko", np. poniżej alkaliczności 0,04, a które się objawiają przez zabarwienie soków, spadek czystości, wywołane niewątpliwie przejściem niecukrów z wytrąconego osadu $CaCO_3$ do soku. Dotychczas to zjawisko, jak wspomniałem na początku, nie otrzymało dostatecznego wytłumaczenia. W świetle przedstawionych tutaj badań można wytłumaczyć skutki „nadmiernej" saturacji przez resorbcję spowodowaną spadkiem stężenia jonów $Ca^{\cdot\cdot}$ albo zwiększeniem się stężenia jonów CO_3". Alkaliczność przy której zaczyna występować nadmiar jonów CO_3" w sokach buraczanych zależy od tzw. „alkaliczności naturalnej", tzn. od ilości zasad KOH i NaOH, jakie sok zawiera. Wyższa alkaliczność naturalna powoduje wystąpienie nadmiaru jonów CO_3" już przy silniejszej alkaliczności soku.

Przeprowadziłem kilka pomiarów, przy których wprowadzałem do roztworu przed rozpoczęciem saturacji, pewną ilość NaOH, w ten sposób tworząc niejako sztucznie „naturalną alkaliczność" soków buraczanych. W tych wypadkach (bez wprowadzania węglanu sodu) odbarwienie zmniejszało się silnie pod koniec saturacji i kiedy saturacja była skończona a pH wynosiło 9,0, odbarwienie wynosiło zaledwie 12,1%. Występuje tu więc silna resorbcja wywołana wystąpieniem nadmiaru jonów CO_3". Należy zauważyć, że resorbcja nie występuje momentalnie, wymaga ona pewnego czasu, ok. 2 minut.

Przeprowadziłem też saturacje i w temp. 80°, jak się je prowadzi w przemyśle. Ogólny charakter zjawisk był podobny, jak przy doświadczeniach w temp. 20°; jednakże zmniejszanie się odbarwienia po usunięciu nadmiaru jonów $Ca^{\cdot\cdot}$ wzgl. po wystąpieniu nadmiaru jonów CO_3" było

znacznie słabsze. To zjawisko można wytłumaczyć tworzeniem się w wyższej temper. osadu bardziej zwartego, mniej porowatego. Jeżeli się jednak wprowadzi do roztworu saturowanego od samego początku większą ilość NaOH, to można otrzymać zmniejszenie się odbarwienia z ok. 34% do ok. 26—27%; osad jest w tych warunkach mniej zwarty.

Przy wykonywaniu powyższej pracy Prof. Inż. K. Smoleński nie szczędził mi cennych rad i wskazówek; na tym miejscu składam hołd Jego pamięci.

Resumé.

On a étudié expérimentalement la décolaration des solutions de mélasse et de certains colorants (Ponceau 4 R) par précipitation du $CaC0_3$ d'une solution de ces substances. On a prouvé que l'entrainement des matières colorantes par le carbonate de chaux obéit en général aux lois usuelles de l'adsorption (équation de Freundlich). L'adsorption par le $CaCO_3$ appartient au type dit „d'échange": la présence d'ions $Ca^{\cdot\cdot}$ augmente considérablement le taux de l'adsorption, tandis que les ions CO_3'' le diminuent. Les sels de chaux sont adsorbés en quantité notable. Les désavantages d'une carbonation excessive au poste de prémière carbonatation, qui comme on le sait bien fournit le jus de qualité inférieure s'expliquent par la résorption du non-sucre précedemment adsorbé. Ceci se produit lorsque les ions $Ca^{\cdot\cdot}$ sont completement éliminés du jus et que les ions CO_3'' y sont introduits — un phénomène qui a été prouvé par expérience directe. La présence du saccharose diminue le taux de l'adsorption. Lorsqu'on précipite le $CaCO_3$ d'une solution à laquelle on a ajouté une certain quantité le carbonate de chaux cristallin, la cristallisation du précipité devient extremement rapide et le taux de l'adsorption diminue. Il se forme alors un précipité amorphe, finement dispersé d'autant plus que la solution est plus alcaline. Ce n'est qu'après quelque temps que le précipité devient plus épais et cristallin.

PRZYPISY.

1) J. Jebavy, Z. Zuckerind Ceskoslov. Rep. **57**, 264, 269 (1933); **57**, 325 (1933); **58**, 9 (1933), **58**, 9 (1933); 2) V. Stanek, Z. Zuckerind Ceskoslov. Rep. **44**, 45 (1919); **44**, 69 (1919); 46, 1 (1921/22); **46**, 45 (1921/22); **46**, 189 (1921/22); 3) T. Nemes, Z. Zuckerind. Ceskoslov. Rep. **55**, 159 (1930); **56**, 385 (1932); **56**, 388 (1932); 4) O. Spengler i współpr.. — Xt. Wirtsch. Zuckerind, **86**, 437 (1936); 5) K. Smoleński — Prace

Centr. Labor. Cukr. (1926—27), 23; Gaz. Cukr. **74**, 57, 93 (1934); 6) K. Smoleński — Gaz. Cukr. **77**, 35, 69 (1935); 7) O. Spengler i współpr. — Zt. Wirtsch. Zuckerind. **86**, 891)1936); 8) I. M. Kolthoff, Ch. Rosenblum, J. Amer. Chem. Soc. 55, 2664 (1933); 9) K. Fajans i współpr. Z. physik. Ch. **97**, 478 (1921); Z. physik. Ch. **158**, 97 (1932); 10) I. M. Kolthoff i współpr., J. Amer. Ch. Soc. **55**, 2656 (1933); J. Amer. Ch. Soc. **56**, 832 (1934); Koll. Zt. **68**, 190 (1934); J. Physic. Chem. **40**, 1027 (1936); 11) Horovitz, Paneth, Z. physik. Ch. **89**, 513 (1915); **12**) P. Honig, Koll. Beihefte, **22**, 345 (1926); 13) J. Vasatko, Z. Zuckerind. Ceskosv. Rep.— **52**, 21, 45 (1927); 14) S. M. Hauge i I. I. Willaman, Ind. Eng. Chem. **49**, 943 (1927).

DZIAŁ NOTATEK LABORATORYJNYCH.*)

W. TOMASSI

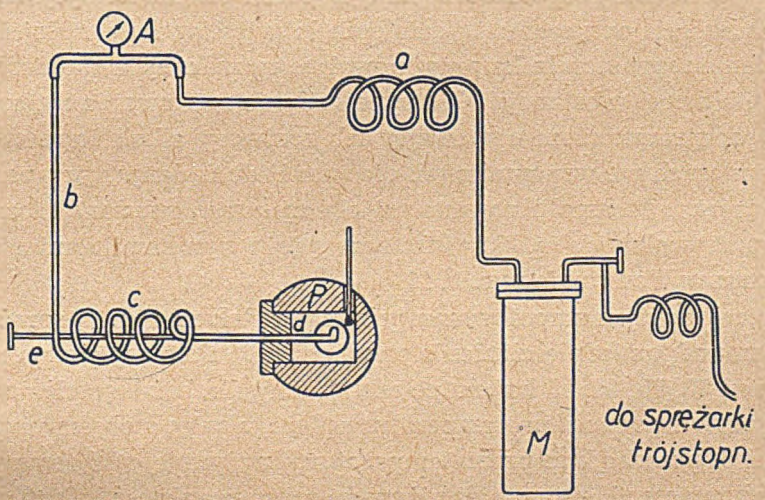
BADANIE WŁASNOŚCI SUBSTANCYJ W TEMPERATURACH I POD CIŚNIENIAMI WYŻSZYMI OD KRYTYCZNYCH

On the Properties of the Substances above their Critical Temperatures and Pressures.

(Otrzymano dn. 12. XI. 47).

Celem pracy było zbadanie występowania zdolności do rozpuszczania i napięcia powierzchniowego u substancyj w stanie ponadkrytycznym.

Aparatura przeznaczona do badania rozpuszczalności przedstawiona jest na rys.1.



Rys. 1.

Sprężarka trójstopniowa połączona jest z manostatem M, który rurką a łączy się dalej ze specjalnym łącznikiem stalowym A (łączącym przewody metalowe ze szklanymi), zaopatrzonym w manometr. Od drugiego końca łącznika rurka szklana b prowadzi do wąskiej spirali szklanej c, roz-

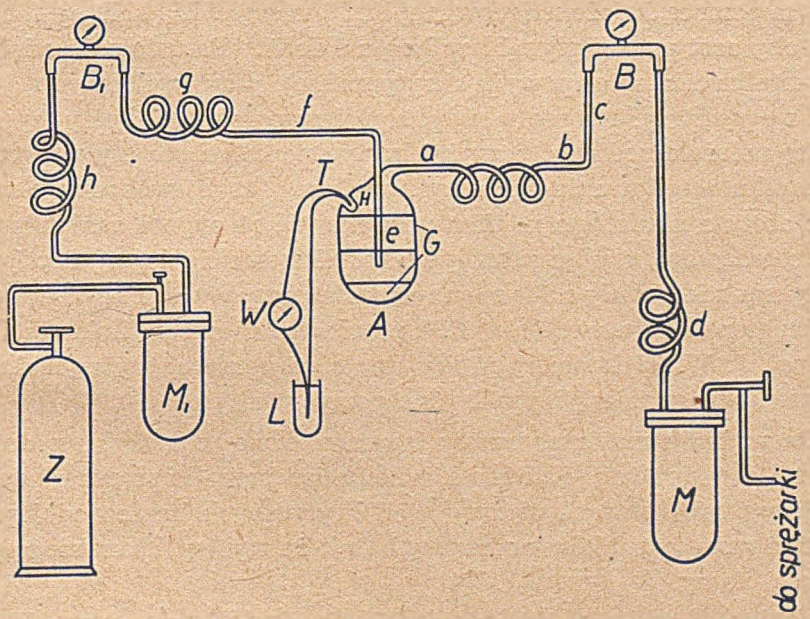
*) *Przypisek Redakcji.* W dziale Notatek Laboratoryjnych rozpoczynamy druk szeregu prac przedwojennych, których materiał liczbowy zaginął, a wyniki zachowały się jedynie w stanie szczątkowym, pozwalającym jednak na odtworzenie istotnej treści pracy.

szerzającej się następnie w rurkę d. Rurka d umieszczona jest w piecyku elektrycznym P, opisywanym już poprzednio [1]), [2]). Do rurki d przytopiony jest pręcik szklany e, z pomocą którego można ją było obracać dokoła osi, spirala c pozwalała bowiem na obrót o ok. 90° w obydwie strony. Przed ostatecznym połączenem aparatury, do układu szklanego rurek b, c, d wlewany był roztwór przeznaczony do doświadczenia w ilości takiej, aby poziom cieczy dosięgał dolnej części rurki b, cokolwiek ponad spiralą c. Rurkę d wprowadzałem następnie do piecyka P, ustawiając tak, aby zagięty jej koniec znajdował się w polu widzenia lunety-mikroskopu. Z drugiej strony piecyka umieszczona była żarówka. Przed przystąpieniem do właściwych badań sprawdziłem przydatność szeregu substancyj stałych dla celów pracy niniejszej. Rozpuszczalnikiem był alkohol etylowy. Substancje stałe miały być barwne, rozpuszczalne w tym alkoholu, nielotne dostrzegalnie w temperaturze doświadczenia (do ok. 290° C, ponieważ temperatura krytyczna etanolu wynosi ok. 240° C), nieulegające zmianom chemicznym w obecności etanolu we wspomnianych temperaturach, pod ciśnieniami do 100 atm. Istnienie rozpuszczalności i jej zanik określane były we właściwych badaniach optycznie: wydzielenie kryształów fazy stałej i zupełne odbarwienie rozpuszczalnika przyjmowałem za zniknięcie zdolności do rozpuszczania danej substancji. Wstępne badanie zachowania się substancyj stałych przeprowadziłem ogrzewając ich roztwory alkoholowe w zatopionych kapilarach we wspomnianym piecyku P do żądanych temperatur. Do pracy właściwej zakwalifikowana została czerwona substancja organiczna, z którą pracowałem dalej. Notatki z nazwą jej i wynikami pomiarów uległy zniszczeniu w Warszawie w r. 1944.

Po całkowitym zmontowaniu przyrządu (jak na rys. 1) sprężarka nadawała mu odpowiednie ciśnienie wewnętrzne. Pomiary przeprowadzono dla ciśnień 70, 75, 80, 85 kg/cm^2 po szereg razy dla każdego ciśnienia. Następnie powoli podnosiłem temperaturę pieca, a więc i obserwowanej części rurki d, przechodząc przez temperaturę krytyczną. W temperaturach bliskich krytycznej, ale od niej niższych, rozpuszczalność była już zmniejszona o tyle, że substancja stała rozpoczynała osiadać na ściankach rurki w postaci drobnych kryształów. Przejście przez temperaturę krytyczną nie zaznaczało się żadnym zjawiskiem specjalnym. Dopiero znacznie powyżej temperatury krytycznej (o kilkanaście stopni) roztwór był całkowicie odbarwiony ,a substancja stała wydzielona. W granicach ciśnień 70—85 kg/cm^2 temperatury zaniku rozpuszczalności były mniej więcej jednakowe, wnętrze rurki wydawało się wtedy optycznie puste. Roztwór znajdujący się w zimnej części rurki d i w spirali c nie ulegał żadnej zmianie, załamywał światło jak ciecz. Nigdzie, na całej długości rurki, której jeden koniec zawierał gaz, a drugi ciecz (pod tym samym ciśnieniem) nie dostrze-

gało się żadnej nieciągłej zmiany własności optycznych i rozpuszczalności. Dane liczbowe z tych doświadczeń uległy zniszczeniu. Stwierdziłem zanik rozpuszczalności, czyli obecność typowej fazy gazowej, dopiero znacznie ponad temperaturą krytyczną.

Zasada aparatury do badania napięcia powierzchniowego podana została przez prof. Świętosławskiego, autor pracy projektował części i przeprowadził montaż całości. Schemat aparatury podany jest na rys. 2. Główną częścią przyrządu jest szklane naczynie A, średnicy ok. 30



Rys. 2.

mm, wysokości ok. 100 mm. W górnej części przytopiona jest rurka szklana a, która przez spiralę b i również szklaną rurkę c, za pośrednictwem zaopatrzonego w manometr stalowego łącznika B, łączy się z miedzianą rurką d. Ta ostatnia dochodzi następnie do manostatu M. Manostat metalowymi przewodami połączony jest ze sprężarką. W górną część naczynia A wtopiona jest również wąska rurka włoskowata e. Za pośrednictwem szklanej rurki f i spirali szklanej g komunikuje się ona ze stalowym łącznikiem B_1 (również posiadającym manometr). B_1 połączony jest miedzianym przewodem h z manostatem M_1 i następnie z butlą z azotem Z. Dla ogrzewania naczynia A w czasie doświadczenia, na powierzchni A nawinięto grzejnik elektryczny G, umieszczając go tak, aby górna część naczynia i ujście kapilary e były dobrze widoczne. Naczynie A posiadało jeszcze gniazdko

H do umieszczania końcówki termopary T, której drugi koniec znajdował się w naczyniu z lodem L. W obwód termopary włączony był miliwoltomierz W. Spirale szklane b, g usuwały groźbę pękania części szklanych skutkiem ich termicznego rozszerzania. Przed pomiarami przez rurkę c (oddzieloną od łącznika B) wlewano ciecz badaną (alkohol etylowy), w ilości dostatecznej do napełnienia A, a, b. Objętość wewnętrzna rurki c (ok. 50 cm długości) stanowiła rezerwę dla przyjęcia przyrostu objętości substancji badanej. Po połączeniu wszystkich części podnosiłem powoli, z pomocą sprężarki, ciśnienie w części M, d, B, c, b, a, A, równolegle podnosząc ciśnienie (za pomocą świeżo naładowanej butli) w części M_1, h, B_1, g, f, e w ten sposób aby azot powoli płynął kapilarą z f do A. Po ustaleniu odpowiedniej wartości ciśnienia (powyżej krytycznego), przy wydobywających się powoli z e pęcherzykach azotu, rozpoczynałem ogrzewanie, przy czym temperaturę należało podnieść powyżej krytycznej alkoholu etylowego. Moment zaniku powstawania pęcherzy u wylotu e, czyli swobodnego mieszania się azotu z alkoholem miałem przyjmować za sygnał zaniku napięcia powierzchniowego, a więc zatratę własności stanu ciekłego. Pomiary systematyczne nie zostały na tym przyrządzie przeprowadzone, uległ on bowiem zniszczeniu we wrześniu 1939 roku wraz z częścią Zakładu Chemii Fizycznej P. W. Wykonałem próby działania aparatu, wytrzymałości na ciśnienie i ogrzewanie. Wypadły one pomyślnie.

Rozważania matematyczne, przeprowadzone w związku z doświadczeniami ,doprowadziły do wniosku, że na izochorze krytycznej własności materii w temperaturach wyższych od krytycznych bardzo odbiegają od własności gazu warunków normalnych, tak że wystąpić tam mogą pewne własności cieczy.

Zakład Chemii Fizycznej
Politechniki Warszawskiej

Streszczenie.

1. Opracowano aparaturę do badania zaniku rozpuszczalności substancyj stałych w rozpuszczalniku, powyżej jego ciśnienia i temperatury krytycznej.
2. Stwierdzono, że pod ciśnieniami wyższymi od krytycznego alkohol etylowy zachowuje zdolność do rozpuszczania nielotnej substancji stałej jeszcze do temperatury wyższej o kilkanaście stopni od jego temperatury krytycznej.
3. Skonstruowano aparaturę do badania napięcia powierzchniowego cieczy pod wysokimi ciśnieniami w temperaturach dowolnych, aż do przekraczających krytyczną cieczy badanej.

Summary.

1. On apparatus was constructed for examining temperatures and pressures above the critical state of the solvent, at which it loses its dissolving power for solid substances.
2. It was found that ethanol, loses its properties for a dissolving a solid non-volatile substance several degrees above the critical temperature of the solvent.
3. Another apparatus was constructed for examining the surface tension of liquids under high pressures at various temperatures below and above the critical. Owing to the outbreak of the second World War the applicability of the apparatus could not be tested.

PRZYPISY.

1) W. Świętosławski i S. Pieszczek, Roczniki Chem. 17, 209 (1937); 2) W. Tomassi, O zależności stężenia azeotropowego od ciśnienia w obszarze ciśnień od normalnego do krytycznego włącznie. Warszawa 1939.

POLITECHNIKA ŚLĄSKA BIBLIOTEKA GŁÓWNA w Gliwicach

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 cm^2 klisz kreskowych (120 cm^2 klisz siatkowych), Autorowi przypada do opłacenia część kosztów jej ogłoszenia, w wysokości 60% należności za nadliczbowe strony druku i klisze. Za druk prac doktorskich (do 24 stron druku) Autorzy będą proszeni o pokrycie kosztów druku stron nadliczbowych tekstu itp. w całości i o wpłacenie tej należności przed odbiorem odbitek autorskich.

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

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

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

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

AUTORZY proszeni są o możliwie zwięzłe i treściwe pisanie PRAC, z pominięciem w pracach doktorskich szczegółowego omawiania historii i literatury przedmiotu. Do prac należy dołączyć streszczenie (może być szczegółowe) w języku obcym: angielskim, francuskim. W wybranym przez Autora języku winny być podane dodatkowo tytuły i nagłówki tablic dołączonych do prac.

PRZYPISY należy podawać na końcu pracy; winny one zawierać początkową literę imienia oraz nazwisko autora pracy, skrócony tytuł czasopisma (według skrótów opracowanych przez „American Chemical Society"), tom oraz początkową stronę pracy, wreszcie rok wydawnictwa w nawiasie jak np.: R. Robertson, 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

RYSUNKI, 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. Dorabialska.

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

BIBLIOTEKA POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

ROCZNIKI CHEMII

(ANNALES SOCIETATIS CHIMICAE POLONORUM)

Vol. 22 1948
N 3—4

Tome 22 1948
N 3—4

CONTENTS: SOMMAIRE: Pg

REPORTS: COMPTES RENDUS:

1. Compte rendu de la XIV Conférence d'Union Internationale de Chimie I
2. Comptes rendus des Séances Générales de la Société Chimique de Pologne XXVI
3. Comptes rendus des Séances du Conseil d'Administration . . XXVII
4. Compte rendu de l'activité de la Séction de Lodz XXXIII

BIOGRAPHICAL NOTES: ARTICLES BIOGRAPHIQUES:

3. *W. Polaczkowa* et *J. Böhm:* Le Prof. L. S z p e r l (1879—1944) 97

PAPERS: MEMOIRES:

9. *W. Świętosławski* et *W. Tomassi:* Preliminary Experiments on the Applicability of the Comparative Method for Determining the Coefficients of the Change of the Melting Temperature with Pressure 105
10. *W. Romer:* Experiments on the Resolution of Photographic Negativs 112
11. *A. Dorabialska:* La chaleur d'hydratation de la langbeinite . . 127
12. *R. Ludwiczakówna:* Study on the Synthesis of Quinine . . . 138
13. *Z. Skrowaczewska:* On a Simplified Method of Preparing Nicotinic and Quinolinic Acid from 8-Oxyquinoline 154
14. *W. Hermanowicz:* Studies on Allantoic Acid. I. 159
15. *F. Polak:* Sur l'adsorption par le carbonate de chaux. . . . 181

NOTES OF A LABORATORY: NOTICES:

1. *W. Tomassi:* On the Properties of the Substances above their Critical Temperatures and Pressures. 191