T. 23 (1949) Zeszyt 1

ROCZNIKI CHEMII

(ANNALES SOCIETATIS CHIMICAE POLONORUM)

ORGAN

POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO

ZAŁOŻONY PRZEZ

JANA ZAWIDZKIEGO

BIBLIOTEKA POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

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 1949

NAKŁADEM POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO

Z ZASIŁKU MINISTERSTWA OŚWIATY

TREŚĆ:

SPRAWOZDANIA Z POSIEDZEŃ POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO:

Str.

1. Sprawozdania z Walnych Zgromadzeń Towarzystwa I
2. Sprawozdania z posiedzeń Zarządu Głównego II
3. Sprawozdania z posiedzeń naukowych VIII
4. Sprawozdanie z działalności Oddziału Gdańskiego IX
5. Sprawozdanie z działalności Oddziału Krakowskiego IX
6. Sprawozdanie z działalności Oddziału Lubelskiego XI
7. Sprawozdanie z działalności Oddziału Łódzkiego XII
8. Sprawozdanie z działalności Oddziału Pomorskiego XIII
9. Sprawozdanie z działalności Oddziału Poznańskiego XIV
10. Sprawozdanie z działalności Oddziału Wrocławskiego. XV

RPACE:

1. *W. Świętosławski:* Eutektyki dwuskładnikowe utworzone przez dwa szeregi homologów 1
2. *W. Świętosławski:* Roztwory stałe dwuskładnikowe utworzone przez szereg homologów z jednym ze składników 7
3. *T. Miłobędzki* i *M. Makulec:* O produktach utlenienia białego fosforu wilgotnym powietrzem 14
4. *L. Czerski:* Badania nad utlenieniem miedzi w wysokiej temperaturze w powietrzu 19
5. *F. Nowotny:* Kwas fosforowy w skrobi 29
6. *S. Masior:* Badania nad skrobią 43

Drukarnia Naukowa TNW, Warszawa, Krak. Przedm. 26/28, pod zarządem T. Madrzejewskiego — B-76470

P. 162/49

SPRAWOZDANIA

Z POSIEDZEŃ POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO

I.

SPRAWOZDANIA Z WALNYCH ZGROMADZEŃ TOWARZYSTWA.

28 (3 po wojnie) Walne Zgromadzenie P. T. Ch.

dnia 5 lutego 1948 r.

1) Posiedzenie zagaił vice-prezes P. T. Ch. prof. J. Zawadzki, podkreślając, że obecne Nadzwyczajne Walne Zgromadzenie zwołane jest głównie w celu wyboru prezesa na miejsce zmarłego prof. E. Suchardy.

2) Na przewodniczącego zebrania powołano prof. A. Dorabialską, a na sekretarza Dr H. Zakrzewską.

Obejmując przewodnictwo prof. Dorabialska zawiadomiła zebranych o bolesnych stratach, jakie poniosło Towarzystwo w ostatnim półroczu, a mianowicie o śmierci Prezesa Towarzystwa prof. Edwarda Suchardy, oraz o śmierci inż. Wiktora Sommera, długoletniego zasłużonego skarbnika zarządu. W serdecznych słowach wspomnienia, których zgromadzeni wysłuchali stojąc — oddany został hołd zmarłym.

3) Prof. Dr W. Trzebiatowski wygłosił odczyt p.t.: „O związkach chemicznych zmiennego składu".

4) Wniosek o mianowanie nowego członka honorowego P. T. Ch. prof. I. A. Hedwalla ze Szwecji, zreferował prof. Zawadzki omawiając działalność naukową kandydata i podkreślając jego serdeczne ustosunkowanie się do Polski, objawiające się w czynnej pomocy okazywanej nauce polskiej. Wniosek Zarządu mianowania prof. Hedwalla członkiem honorowym Towarzystwa Walne Zgromadzenie przyjęło przez aklamację.

5) Sekretarz Towarzystwa Doc. Tomassi odczytał listę członków nadzwyczajnych, którzy zgodnie ze statutem zostają uzwyczajnieni, tj. uzyskali czynne i bierne prawo wyborcze.

Z kolei doc. Tomassi zdał sprawozdanie z działalności Zarządu Głównego za okres półroczny tj. od ostatniego Walnego Zgromadzenia w czerwcu roku ubiegłego. Podkreślił żywą akcję wymiany czasopism oraz działalność odczytową. Następnie złożyli analogicznie sprawozdania przedstawiciele Oddziałów Lokalnych Grańskiego, Łódzkiego, Wrocławskiego, Poznańskiego, Lubelskiego. Oddziały Krakowski i Pomorski nie były reprezentowane.

6) Przystąpiono do wyboru prezesa, na miejsce zmarłego prof. Suchardy. W tajnym głosowaniu wybrany został na prezesa Towarzystwa prof. J. Zawadzki. Wobec wyboru dotychczasowego wice-prezesa, zebranie dokonało wyboru nowego wice-prezesa, którym został prof. J. Suszko z Poznania.

II.

SPRAWOZDANIA Z POSIEDZEŃ ZARZĄDU GŁÓWNEGO P. T. CH.

Posiedzenie 290 (9) dnia 24 września 1947 r. Obecnych 12 osób. Przewodniczył prof. Zawadzki. Zebrani uczcili pamięć zmarłego prezesa prof. Suchardy oraz zmarłego zasłużonego członka Zarządu inż. Sommera. Nastąpiło ostateczne ukonstytuowanie się Zarządu Głównego w składzie: prezes — vacat z powodu śmierci prof. Suchardy, v-prezesi — prof. Zawadzki, prof. Achmatowicz, sekretarze: doc. Tomassi, doc. Macierewicz, skarbnik — prof. Kemula, opiekun biblioteki — doc. Polaczkowa, członkowie Zarządu: dr Błaszkowska, prof. Basiński, prof. Dorabialska, prof. Kamieński, prof. Suszko, prof. Świderek, prof. Urbański. Pozatym w skład Zarządu weszli statutowo przewodniczący Oddziałów i byli prezesi Towarzystwa. Uchwalono zwołać Walne Zgromadzenie na początku roku 1948 z dwoma zasadniczymi punktami obrad: a) wybór prezesa i uzupełniające wybory do Zarządu, b) sprawozdanie rachunkowe do dnia 31.XII.1947 r.

Doc. Tomassi w nieobecności prof. Kemuli złożył sprawozdanie kasowe. Uchwalono zorganizowanie biura Towarzystwa, urządzając sekretariat i angażując stałą sekretarkę. Postanowiono sporządzić spis chemików polskich, wykorzystując dane, zebrane w tej sprawie przez Departament Kadr Min. Przemysłu. Redaktor „Roczników Chemii" prof. Miłobędzki i prof. Dorabialska złożyli sprawozdanie z działalności Tymczasowego Komitetu Redakcyjnego. Uchwalono wybrać pełny Komitet Redakcyjny, w skład którego weszliby przedstawiciele wszystkich Oddziałów lokalnych Towarzystwa.

W toku dalszej dyskusji uchwalono: traktować „Roczniki Chemii" na razie jako kwartalnik, nadsyłać Redakcji wspomnienia pośmiertne i recenzje o książkach, wydać zeszyt poświęcony pracom szczątkowym, wznowić dział referatowy, na który muszą być preliminowane odpowiednie sumy na honoraria.

Prof. Miłobędzki odczytał uchwały Zjazdu autorów Wydawnictwa „Chemia Współczesna", odbytego w Łodzi, w maju 1947 r. Zarząd zaakceptował wszystkie uchwały Zjazdu i zatwierdził wybór Komitetu Redakcyjnego w osobach: prof. Miłobędzki — redaktor, prof. Achmatowicz, prof. Dorąbialska, prof. Kemula, prof. Urbański. Postanowiono założyć specjalny fundusz wydawniczy „Chemii Współczesnej", administrowany bezpośrednio przez redaktora prof. Miłobędzkiego. Komitet redakcyjny podjął się opracowania odpowiedniego regulaminu. Na wniosek prof. Zawadzkiego postanowiono wysunąć na najbliższe Walne Zgromadzenie wniosek o przyjęcie na członka honorowego P. T. Ch. prof. Hedvalla ze Sztokholmu. Postanowiono oddać do rozsprzedaży „Roczniki Chemii" firmie Trzaska, Evert i Michalski po cenie obniżonej o 25% przy utrzymaniu normalnej ceny zeszytu zł 250.

Na członków nadzwyczajnych zostali przyjęci:

1877. Kirkor Danuta, inż.

1878. Pomorska Zofia, mgr, adiunkt P. Z. H., Wrocław, Łukasiewicza Nr 14 m. 1.

Posiedzenie 291 (10) dn. 20 listopada 1947 r. Obecnych 10 osób, przewodniczył prof. Achmatowicz. Prof. Świętosławski zreferował sprawę „Spisu Chemików Polskich". W związku z akademią żałobną ku czci zmarłego prezesa Towarzystwa prof. Suchardy wysłano depeszę na ręce prof. Trzebiatowskie-

go. Prof. Dorabialska zreferowała pracę Komitetu Redakcyjnego „Roczników Chemii". Zarząd uchwalił następujący skład redakcji: Redaktor — prof. Dorabialska, Komitet Redakcyjny — poprzedni redaktorzy: prof. Miłobędzki, prof. Świętosławski oraz członkowie: prof. W. Bobrownicki, prof. A. Basiński, prof. S. Glixelli, prof. W. Lampe, prof. W. Staronka, prof. E. Sym, prof. W. Trzebiatowski. Prof. Lampe poinformował zebranych o pomyślnym wyniku rozmowy z prof. Krzyżanowskim, Sekretarzem T.N.W., w sprawie możliwości drukowania „Roczników Chemii" w drukarni T.N.W. Preliminarz referatowy „Roczników Chemii" został ustalony w granicach zł. 50.000 — 60.000. Na wniosek sekretarza Towarzystwa Zarząd Główny proponuje, aby tereny działalności poszczególnych oddziałów pokrywały się z województwami. Powołano Komisję Terminologiczną dla chemii fizycznej o składzie: Prof. prof. Zawadzki, Miłobędzki, Dorabialska, Świętosławski, Gałecki, Kamieński, Tomassi Uchwalono zwrócić się o współpracę do Towarzystwa Fizycznego Sprawy finansowe omówił prof. Kemula. W celu kontroli wpłacanych składek uchwalono założyć kartotekę członków Towarzystwa Wysłano depeszę gratulacyjną do członka honorowego Towarzystwa, prof. Robinsona z okazji otrzymania przez niego nagrody Nobla. Z okazji 75-ciolecia urodzin prof. Votocka uchwalono wysłać list gratulacyjny.

Na członków nadzwyczajnych zostali przyjęci:

1879 Deles Jadwiga, inżynier asystentka Politechniki Warsz., Warszawa, Chmielna 18 m. 4

1880. Zakrzewski Bohdan, inż. chemik, st as. Zakł. Chem. Fiz. U. Łódz, Łódź, Piotrkowska 117 m 34.

Posiedzenie 292 (11) dn. 16 grudnia 1947 r. Obecnych 11 osób. Przewodniczył prof. Zawadzki. Ustalono termin Walnego Zgromadzenia na 5 lutego 1948 r., godz 16.30. Termin Zjazdu Delegatów na 4 lutego, godz. 16.30. Na podstawie wyników głosowania kandydatem Zarządu Głównego na Prezesa Towarzystwa został prof. Zawadzki, a kandydatem na Viceprezesa prof. J. Suszko. Prof. Miłobędzki zreferował sprawę wydawnictwa „Chemia Współczesna". Odpowiednie sprawozdanie z dotychczasowej działalności wydawnictwa zostało dostarczone zebranym. Odczytano list Oddziału Łódzkiego, w którym Oddział zawiadamia, że przejmie na siebie koszty „adresu" do Brytyjskiego Towarzystwa Chemicznego.

Na członków nadzwyczajnych zostali przyjęci:

1881. Rogoziński Tadeusz, mgr, Poznań, Grunwaldzka 62 m. 3
1882. Smach Irena, mgr, Poznań, ul. Poznańska 22 m. 3.
1883. Staniszewski Heliodor, mgr, st. as. U. P., Poznań, Łukaszewicza 19.
1884. Szczepański Henryk, asyst. U. P., Poznań, Karwowskiego 8 m. 7.
1885. Jakobson Ignacy, inż., Łódź, Narutowicza 18 m. 15.
1886. Jeszke Jeremiasz, stud. mł. as. P. Ł., Łódź, Narutowicza 39 m. 6.
1887. Kamiński Wiesław, student P. Ł., Łódź, Jarzynowa 44 m. 1.
1888. Kniat Jadwiga, dr, Łódź, Olszowa 5.
1889. Kroh Jerzy, inż., st. as. U. Ł., Łódź, Kilińskiego 84 m. 23.
1890. Nowakowska Maria Janina, mgr, Łódź Bandurskiego 12 m. 7.
1891. Kwapiński Jan, inż., st. as. P. Ł., Pabianice, ul. Odrodzenia 13 m. 2.
1892. Lewandowski Stefan, mgr, Łódź, Gdańska 91.
1893. Szczucki Eugeniusz, mgr, st. as. U. Ł., Łódź, ul. Lindleya 3.
1894. Wesołowska Walentyna, mgr, Łódź, Żeromskiego 1-a.
1895. Wróbel Jerzy, stud., mł. as. P. Ł., Łódź, Sienkiewicza 31 m. 18.

Posiedzenie 293 (12) dn. 4 lutego 1948 r. łącznie z delegatami Oddziałów lokalnych. Obecnych 19 osób. Przewodniczył prof. Achmatowicz. Na podstawie wyniku głosowania kandydatem Zarządu Głównego i Zjazdu delegatów P. T. Ch. na prezesa został wybrany prof. Zawadzki, kandydatem na Viceprezesa prof. J. Suszko. Prof. Zawadzki zreferował sprawę członkowstwa honorowego dla prof. J. Hedwalla, znakomitego uczonego szwedzkiego i wielkiego przyjaciela Polski i Polaków. Po wysłuchaniu szczegółowego referatu wniosek przeszedł jednogłośnie. Ustalono porządek obrad Walnego Zgromadzenia. Uchwalono, aby w celu usprawnienia działalności Sekretariatu, Zarządy lokalne nadsyłały co kwartał spisy członków z ich aktualnymi adresami oraz ze stanem opłaconych składek. Prof. Kemula poinformował o stanie kasy w okresie II półrocza 47 roku. Przyjęto do wiadomości pismo prof. Joszta, donoszące o zorganizowaniu Oddziału Śląsko-Dąbrowskiego Towarzystwa. Odczytano list od prof. Votocka z podziękowaniem za przysłane mu życzenia. Na wniosek prof. Trepki postanowiono uczcić 100-lecie śmierci Berzeliusa, urządzając specjalne posiedzenie referatowe. Prof. Trzebiatowski zgłasza wniosek o zwołanie Zjazdu Chemików Polskich do Wrocławia w terminie lipiec — październik 1948 r. Uchwalono, że prof. Trzebiatowski zorganizuje we Wrocławiu Komitet Zjazdowy, do którego wejdzie 2 członków Zarządu Głównego i po jednym z każdego Oddziału lokalnego. Prof. Achmatowicz poruszył sprawę gromadzenia wszelkiego rodzaju dokumentów i pamiątek odnoszących się do P. T. Ch. i jego obecnych i nieżyjących członków. Uchwalono prosić prof. Lampego o zajęcie się tą sprawą.

Na członków nadzwyczajnych zostali przyjęci:

1896. Ludwicki Henryk, mgr, st. as. U. W., Warszawa, Berezyńska 8 m. 5.
1897. Kucharski Józef, inż., Warszawa, Tarchomińska 13.
1898. Hurwic Józef, inż., st. as. I. P. Ch., Warszawa, Fabryczna 26 m. 9.
1899. Bukar-Wałdowa Maria, mgr, Orłowo, ul. Przybendowskich 11.
1900. Ostrowski Stanisław, inż., st. as. P. Gd., Gdańsk — Wrzeszcz, Roosevelta 116 m. 2.
1901. Chruścielowa Jadwiga, mgr, st. as. P. Gd., Gdańsk, Siennicka 50 m. 4.
1902. Minc Stefan, dr, prof., Gdańsk, Lipowa 10.
1903. Sewerin Maria, mgr, Gdańsk, ul. Śniadeckich 22 m. 2.
1904. Bednarczyk Władysław, dr fil., Gdańsk, ul. Piękna 11-a.
1905. Bromirska Anna, mgr, st. as. U. W., Wrocław — Krzyki, Walecznych 9.

Posiedzenie 294 (13) dn. 9 marca 1948 r. Obecnych 10 osób. Przewodniczył prof. Zawadzki. W sprawie Zjazdu Chemików Polskich we Wrocławiu przedyskutowano projekt nadesłany przez Tymczasowy Komitet Organizacyjny we Wrocławiu. Uchwalono przypuszczalny termin Zjazdu na początek września 1948 r. Ustalono, że Zjazd ma mieć charakter naukowy, podkreślający z jednej strony znaczenie nauk chemicznych dla rozwoju przemysłu, z drugiej zaś strony celem Zjazdu jest zobrazowanie obecnego stanu Wydziałów Chemicznych Polskich Uczelni pod względem możliwości pedagogicznych i naukowych. Na Zjeździe zostaną wygłoszone referaty ogólne, obrazujące postępy wiedzy chemicznej w ostatnim dziesięcioleciu. Uchwalono, że na Zjazd mogą być zgłoszone tylko oryginalne nie publikowane prace naukowe. Uchwalono utworzenie następujących sekcyj: sekcja chemii fizycznej i nieorganicznej, chemii organicznej, biochemii, technologii chemicznej nieorganicznej, technologii chemicznej organicznej. Uchwalono utworzyć komisję programów studiów na uniwersytetach i politechnikach, obradującą na Zjeździe, do której byliby

zaproszeni przedstawiciele z różnych ośrodków oraz przedstawiciele Min. Oświaty i Min. Przemysłu i Handlu. Postanowiono, aby delegacja Zarządu Głównego P. T. Ch. udała się do ministrów: Oświaty oraz Przemysłu i Handlu z prośbą o objęcie protektoratu nad Zjazdem. Zarząd Główny P. T. Ch wyłonił Komisję Zjazdową, do której weszli: pp: Zawadzki, Achmatowicz, Błaszkowska, Kemula, Polaczkowa, Macierewicz. Delegatami Zarządu Głównego P. T. Ch. do Komitetu Organizacyjnego wybrani zostali pp.: Kemula i Macierewicz. Komitet Zjazdowy zaprosi na Zjazd organizacje należące do Międzynarodowej Unii Chemicznej i członków honorowych P. T. Ch. Odczytano list prof. Hedvalla z podziękowaniem za powołanie na członka honorowego.

Na członków nadzwyczajnych zostali przyjęci:

1906. Tuszyński Kazimierz, inż., st as. P. W., Warszawa, Krasińskiego 20.
1907. Palczewska Wacława, inż., st. as. P. W., Warszawa, Al. Niepodległości 163.
1908. Siedlecka Zofia, mł. as. P. W., Warszawa, Noakowskiego 10 m. 61.
1909. Kępiński Józef, inż., st. as. P. W., Warszawa, Gr-w, Silnikowa 22 m. 13.
1910. Dymiński Zbigniew, student P. W., Warszawa, Łotewska 12.
1911. Giela Zbigniew, in., Jedlicze, k/Krosna, Rafineria.
1912. Dobrzański Bohdan, dr, inż., Lublin, Plac Litewski 5.
1913. Gruszczyński Edward, inż., Lublin, Czwartaków 16 m. 3.
1914. Figurski Bolesław, mgr fil., Lublin, Przemysłowa 16 m. 1.
1915. Curyło Jan, inż., Lublin, Legionowa 26-a m. 2.
1916. Wojciechowicz Maria, mgr, Bydgoszcz, Plac Weyssenhoffa 11.
1917. Pałasiński Romuald, inż.-roln., Bydgoszcz, Plac Weyssenhoffa 11.
1918. Woźniczak Henryk, mgr, st. as. U. P., Poznań, Rynek Łazarski 11 m. 9.
1919. Bączyk Stefan, mgr, Poznań, Małeckiego 11 m. 12.
1920. Krajewski Jan, mgr, st. as. U. P., Poznań, Starołęcka 2 m. 4.

Posiedzenie 295 (14) dn. 13 maja 1948 r. Obecnych 12 osób. Przewodniczył prof. Zawadzki. Wysłuchano sprawozdania delegacji P. T. Ch. w osobach prof. prof.: Świętosławskiego, Lampego, Kemuli z wizyty u p. p. ministrów: H. Minca i Skrzeszewskiego. Obaj ministrowie przyjęli protektorat honorowy nad Zjazdem Chemików, obiecując jednocześnie wysłać swoich przedstawicieli do wyłonionej Komisji w sprawie nauki i nauczania chemii w szkołach akademickich oraz udzielić subwencji. Uchwalono powołać obradującą podczas Zjazdu komisję do spraw Nauki i nauczania chemii w szkołach akademickich. W skład Komisji weszli wszyscy profesorowie chemii nieorganicznej, organicznej, fizycznej i technologii ogólnej oraz inne osoby, zaproszone przez prezydium komisji. Do prezydium Komisji zostali powołani profesorowie: W. Lampe — przewodniczący, J. Zawadzki, W. Kemula, J. Moszew, W. Jakób, W. Trzebiatowski, J. Suszko, A. Dorabialska, A. Basiński, Ustalono skład Komitetu honorowego Zjazdu. Wyasygnowano 300.000 zł. Komitetowi wrocławskiemu na koszta organizacji Zjazdu. Upoważniono Redakcję „Roczników Chemii" do opracowania projektu regulaminu w sprawie honorariów za artykuły. Zwrócono się do prof.: Zawadzkiego, Kemuli, Świętosławskiego o porozumienie się z Tow. Fizycznym w sprawie udziału P. T. Ch. w obchodzie „50-ciolecia radioaktywności". W związku z zaproszeniem na Międzynarodowy Kongres Chemiczny w U. S. A., uchwalono podziękować listem, przyjmując zaproszenie.

Na członków nadzwyczajnych zostali przyjęci:

1921. Mysona Mieczysław, dr. adjunkt Akad. Handl., Kraków, Michałowskiego 2 m. 5.
1922. Illg Jan, mgr, Kraków, ul. Garbarska 7-a m. 11.
1923. Freisler Józef, mgr, Kraków, ul. Grodzka 49 m. 3.
1924. Gurzyńska Wanda, studentka ,ul. Śmiała 13 m. 4.
1925. Chodkowski Jerzy, as. U. W., Warszawa, Żol. Cieszkowskiego 1 m. 141.
1926. Krejczy Wiktor, mgr fil., Bydgoszcz, ul. Toruńska 12 m. 4.
1927. Gross Stanisław, inż., st. as. P. Ł., Łódź, Narutowicza 107 m. 4.
1928. Lipiec Tadeusz, dr, adj. U. Ł., Łódź, Piotrkowska 220 m. 12.
1929. Monikowski Kazimierz, doc. dr farm., Łódź, Kilińskiego 93 m. 17.
1930. Bentkowska Halina, mgr, st. as. P. Gd., Gdańsk-Oliwa, Lubelska 1.
1931. Gruszkowski Henryk, mł. as. P. Gd., Gdańsk, ul. Grobla Angielska 7e.
1932. Rudowski Andrzej, dr, inż., adj. P. Gd., Gdynia, Władysława IV 23 m. 7.
1933. Piotrowicz Maria, mł. as. P. Gd., Gdańsk, ul. Wałowa 17 m. 4.
1934. Piotrowicz Władysław, mgr fil., Gdańsk, ul. Wałowa 17 m. 4.
1935. Palewicz Franciszek, mgr, Gdańsk, ul. Trzeciego Maja 19-a.
1936. Krzyszowski Józef, inż., Gdańsk — Wrzeszcz, Politechnika.
1937. Czajka Jan, inż., st. as. P. Gd., Gdynia, Denhoffa 4 m. 9.
1938. Szybalski Wacław, inż., st. as. P. Gd., Sopot, Jakuba Goyki 10-a.
1939. Dancewicz Antoni, st., mł. as. P. Gd., Wrzeszcz, ul. Miszewskiego 18/4.
1940. Dobrowolski Jan, st., mł. as. P. Gd., Gdańsk — Orunia, Smoleńska 2/6.
1941. Mazurkiewicz Edmund, st., mł. as. P. Gd., Gdańsk — Wrzeszcz, Brzozowa 13 m. 2.
1942. Juchniewicz Romuald, st., mł. as. P. Gd., Gdańsk — Wrzeszcz, Piękna 9 m. 2.
1943. Kowalczyk Jerzy, st., mł. as. P. Gd., Sopot, Stalina 876.
1944. Malinowski Jerzy, st., mł. as. P. Gd., Gdańsk, Grobla Angielska 7-e m. 37.
1945. Mikłaszewska Stella, st., Gdańsk — Wrzeszcz, Mickiewicza 6 m. 3.
1946. Jedyński Jerzy, st., mł. as. P. Gd., Gdańsk, Biskupia 23-a.
1947. Mikicka Anna, st., Sopot,, 22 lipca 45.
1948. Wielicka Halina, st., mł. as. P. Gd., Gdańsk — Wrzeszcz, Jesionowa 3/1.
1949. Witkowska Barbara, st., Gdańsk — Wrzeszcz, Roosevelta 5 m. 3.
1950. Rudnicki Andrzej, st., mł. as. P. Gd., Gdańsk — Wrzeszcz, Siedlicka 4.
1951. Kryński Michał, inż., Sopot, Czerwonej Armii 73.
1952. Stępień Tadeusz, st., mł. as. P. Gd., Gdańsk — Wrzeszcz, Grunwaldzka 4 m. 6.
1953. Stolarczyk Lech, st., mł. as. P. Gd., Gdańsk, ul. Powstańców War. 30 /2.
1954. Stempiński Jerzy, st., mł. as. Akad. Lekar., Gdańsk — Wrzeszcz, Miszewskiego 18 m. 4.
1955. Kolesińska Janina, inż. st. as. P. Gd., Gdańsk — Wrzeszcz, Jagienki 4.

Posiedzenie 296 (15) dn. 14 października 1948 r. Obecnych 13 osób. Przewodniczył prof. Zawadzki. Prof. Trzebiatowski przedstawił zestawienie dochodów i wydatków Zjazdu. Na wniosek prezesa Zarząd Główny P. T. Ch. wyraził prof. Trzebiatowskiemu podziękowanie za prace związane z organizacją Zjazdu. Uchwalono, że plenarne referaty zjazdowe zostaną wydrukowane w specjal-

nym numerze „Roczników Chemii", który zostanie wydany w zwiększonym nakładzie. Upoważniono prof. Tomassiego do zajęcia się organizacyjną stroną druku tego specjalnego zeszytu. Uchwalono prosić prof. Dorabialską o zorganizowanie w dn. 18 listopada w Warszawie posiedzenia Komisji do spraw wydawniczych Towarzystwa. W skład Komisji weszli prof. prof.: Dorabialska, Miłobędzki, Kemula, Żeromski. Dokonano wyboru kandydatów Zarządu Głównego na Prezesa i Wiceprezesów P. T. Ch. na rok 1949. Kandydatem na Prezesa został prof. J. Suszko, na wiceprezesów prof. prof.: W. Trzebiatowski i Polaczkowa. Z okazji 30-lecia istnienia Towarzystwa został zgłoszony wniosek na Walne Zgromadzenie o mianowanie członkami honorowymi Towarzystwa następujących uczonych zagranicznych: z Anglii: Garner'a, Allmand'a, Cook'a; z Belgii: Timmermans'a; z Czechosłowacji: Heyrowsky'ego; z Danii: Christiansen'a; z Francji: Fourneau'a, Jolibois, Hackspill'a; z Holandii: Jorissen'a; z Kanady: Steacie'go; ze Stanów Zjednoczonych: Adams'a, Du Vigneaud'a, Taylor'a; ze Szwajcarii: Stolla; ze Zw. Radzieckiego: Bałandina, Zielińskiego, Rogińskiego, Niesmiejanowa.

Na członków nadzwyczajnych zostali przyjęci:

1956. Zamoyska Barbara, mgr, Warszawa, Saską Kępa, Poselska 6.
1957. Ciborowski Janusz, dr, adiunkt Pol. Warsz., Targowa 19 m. 16.
1958. Penkala Tadeusz, mgr adiunkt U. Warsz., Warszawa, Wilcza 22 m. 7.
1959. Grabowski Zbigniew, as. U. War., Warszawa, Francuska 11.
1960. Mioduszewski Jan, mł. as. P. W., Warszawa, pl. Narutowicza 5 m. 313.
1961. Chylińska Balbina, st. mł. as. P. W., Warszawa, Targowa 15 m. 54.
1962. Górecki Edmund, mgr, Sopot, ul. Podjazd 2 m. 9.
1963. Korczyńska Bronisława, mgr, st. as. A. G., Kraków, Batorego 12.
1964. Ujejski Ludwik, dr, Kraków, 18 stycznia 62 m. 6.
1965. Pomianowski Andrzej, mgr, as. U. Jag., Kraków, Staszica 5 m. 3.
1966. Kotlewski Jerzy, mgr, st.. as. U. Ł., Łódź, Woźnicza 7 m. 9.
1967. Dobrowolski Jan, mgr, st. as. U. Ł., Łódź, Zawadzka 1.
1968. Illukowicz Wilhelm, mgr fil., st. as. U. Ł., Łódź, Piotrkowska 154 m. 2.
1969. Illukowicz Helena, inż., st. as. P. Ł., Łódź, Piotrkowska 154 m. 2.
1970. Chrząszczewski Józef, st. as. U. Ł., Łódź, Uniwersytecka 3 m. 5.
1971. Żaboklicki Henryk, inż., Łódź, Kilińskiego 44 m. 62.
1972. Kowszyk Zuzanna, Toruń, Budgoska 24 m. 15.
1973. Kochler Karol, Toruń, Gimnazjum.
1974. Dobrowolski August, inż., Toruń, Bydgoska 92 m. 4.
1975. Czerniawski Marian, Toruń, Wielkie Garbary 14 m. 8.
1976. Gryźlakówna Janina, st., Toruń, Dom Akademiczek, p. 116.
1977. Lipczyńska Lucyna, st., Toruń, Bydgoska 82 m. 9.
1978. Matawowski Aleksander, st., Toruń, Matejki 10 m. 5.
1979. Karczewski Leszek, st., Toruń, Szosa Chełmińska 100.
1980. Malicki Tytus, st., Toruń, Klonowicza 21 m. 3.
1981. Schroeder Jerzy, inż., ad. P. Wr., Wrocław, Stanisławskiego 19 m. 1.
1982. Tomasik Zdzisław, dr, Wrocław, Bujwida 36.
1983. Gawecka Gabriela, inż., Wrocław, Kościuszki 142.
1984. Bukała Mieczysław, in., Wrocław, Trzebnicka 78 m. 4.
1985. Famielec Honorata, mgr, st. as. W. S. H., Wrocław, Chorzowska 14 m. 3.
1986. Bratkowski Jerzy, inż., Wrocław, Gierymskiego 41.
1987. Wolfram Wiesław, mł. as. P. Wr., Wrocław, ul. Stanisławskiego 19 m. 1.
1988. Trzebny Włodzimierz, mgr, mł. as. U. P., Poznań, Lubeckiego 26.

Posiedzenie 297 (16) dn. 18 listopada 1948 r. Obecnych 10 osób. Przewodniczył prof. Zawadzki. Prof. Kemula zreferował sprawy budżetowe i zawiadomił zebranych, że Komisja Rewizyjna przyjęła sprawozdanie finansowe Komitetu Organizacyjnego V Zjazdu Chemików Polskich we Wrocławiu. Prof. A. Dorabialska złożyła sprawozdanie z obrad komisji wydawniczej. Zarząd powziął następujące uchwały: a) Preliminowano z kasy Towarzystwa kwotę 2.000.000 zł na cele wydawnicze Towarzystwa w 1949 r. b) Ustalono honoraria autorskie płatne od 1949 r. w wysokości: 5.000 zł za oryginalne prace przyczynkowe, 2.000 zł za notatki laboratoryjne, referaty płatne za stronę druku 750 zł. c) Upoważniono prof. A. Dorabialską do opracowania regulaminu dla autorów d) Uchwalono nie wydawać w obecnej chwili pisma w obcym języku. W obecnej przejściowej fazie „Roczniki Chemii" będą zamieszczały obszerne streszczenia w językach obcych. Komitet Redakcyjny jest upoważniony do normowania objętości streszczeń i odrzucania ich jeśli nie będą napisane poprawnie. Prof. Miłobędzki zreferował sprawę wydawnictwa „Chemia Współczesna". W związku z inicjatywą redaktora „Przemysłu Chemicznego" zorganizowania zebrania celem uczczenia 40-lecia działalności naukowej prof. W. Świętosławskiego postanowiono w zebraniu tym wziąć udział, delegując do Komitetu organizacyjnego członków Zarządu Głównego: Z. Błaszkowską i W Tomassiego.

Na członków nadzwyczajnych zostali przyjęci:

1989. Adwentowski Karol, dr fil., ad. A. G., Kraków, Pędzichów 11 m. 18.
1990. Zieliński Emil, mgr, st. as. A. G., Kraków — Podgórze, Br. Dudzińskich Nr 4 m. 3.
1991. Kowalski Jan, mł. as., Kraków, Br. Dudzińskich 4 m. 6.
1992. Lasoń Mieczysław, mgr fil., st. as. A. G. H., Kraków, Czyżówka 19 m. 1.
1993. Kawecka Jadwiga, mł. as. A. G., Kraków, Blich 4 m. 6.
1994. Burk Maksymilian, inż., Kraków, Garncarska 5 m. 5.
1995. Bany Tadeusz, mgr, st. as. U. Jag., Kraków, Grottgera boczna 9 m. 9.
1996. Wahn Jadwiga, mgr, st. as. U. Jag., Kraków, Bracka 8.
1997. Rausch Bronisław, mgr, Kraków, 18 stycznia 58 m. 12.
1998. Leszko Maciej, mł. as. U. Jag., Kraków, Kochanowskiego 19 m. 5.
1999. Sędzimir Jerzy, as. A. G., Kraków, Czarnowiejska 49 m. 1.
2000. Zwinklewicz Olgierd, stud., Kraków, II Dom Akademicki.
2001. Pischinger Ernest, dr fil., nacz. dyr. Zakł. Solvay, Inowrocław 3.
2002. Wesołowski Franciszek, mgr, Bydgoszcz, P. Inst. Nauk. Gosp. Wiejsk.
2003. Małczyński Kazimierz, Brześć Kujawski, Okrzei 5.
2004. Toczyłowski Edward, mgr fil., Kętrzyn, w. Olsztyn, Poznańska 7 m. 6.

III.

SPRAWOZDANIA Z POSIEDZEŃ NAUKOWYCH TOWARZYSTWA.

Posiedzenie 291, dnia 20 listopada 1947.

480. Prof. Dr T. Urbański: O nitrowych pochodnych dwumetyloaniliny.
481. Prof. Dr T. Urbański: O pewnych pochodnych żywicy gliptalowej.

Posiedzenie 292, dnia 18 grudnia 1947 r.

482. Doc. Dr I. Chmielewska: Synteza pewnych związków o działaniu witaminy K.
483. Inż. S. Weychert: O otrzymywaniu wysokoprocentowego technicznego podchlorynu wapnia.

Posiedzenie 293, dnia 20 stycznia 1948 r.

484. Prof. Dr W. Lampe: Zarys chemii barwników uczulających.

485. Mg. H. Mogilnicki: Film kolorowy.

Posiedzenie 294, dnia 18 marca 1948 r.

486. Prof. Dr W. Kemula: O energii atomowej wraz z pokazem filmu z Bikini.

Posiedzenie 275. dnia 16 grudnia 1948 r.

487. Prof. Dr T. Miłobędzki: O trzech izomerycznych kwasach o wzorze $P_4H_2O_6$.

Posiedzenie 296, dnia 27 stycznia 1949 r.

488. Prof. T. Kirkor: Projekt wyrażenia twardości wody w stopniach polskich.

489. Prof. Dr E. Mikulaszek: Chemizm wirusów.

SPRAWOZDANIE

z działalności Oddziału Gdańskiego P. T. Ch. za rok 1948.

Oddział Gdański P. T. Ch., powstał w dniu 30 stycznia 1948 r. na pierwszym Walnym Zgromadzeniu. Na zebraniu tym Prof. Dr E. Sym wygłosił odczyt pt.: „Całkowity metabolizm organiczny drobnoustrojów". Na rok 1948 wybrano Zarząd w następującym składzie: Przewodniczący Prof. dr L. Kamieński, vice-przewodniczący Prof. dr E. Sym, sekretarz Prof. inż. Rodziewicz, skarbnik Mgr. S. Kępińska, członkowie zarządu: inż. Świerczewski, Prof. dr Z. Ledóchowski. Liczba członków Oddziału, w chwili utworzenia wynosiła 27 osób. W ciągu roku 1948 liczba powyższa wzrosła do 65 osób.

Liczba posiedzeń naukowych Oddziału w roku 1948 wynosiła pięć. Wygłoszono na nich następujące odczyty:

Posiedzenie 1, dnia 18 marca 1948 r.

1. Inż. W. Szybalski: Mikrobiologiczna korozja żelaza.

Posiedzenie 2, dnia 29 kwietnia 1948 r.

2. Prof. dr L. Kamieński: O bezwodnikach cukrów typu lewoglukozanu.

Posiedzenie 3, dnia 10 czerwca 1948 r.

3. Mgr. W. Żyłko: Związki wysokocząsteczkowe — Chemia polistyrenów.

Posiedzenie 4, dnia 25 listopada 1948 r.

4. Prof. dr Mozołowski: Stan dynamicznej równowagi w detoksykacjach ustroju.

Posiedzenie 5, dnia 20 grudnia 1948 r.

5. Prof. dr I. Adamczewski: Artyleria atomowa.

SPRAWOZDANIE

z działalności Oddziału Krakowskiego P. T. Ch., za lata 1945, 1946, 1947 i 1948.

Oddział krakowski P. T. Ch. zaraz po uwolnieniu Kraju od okupanta, rozpoczął swą działalność organizacyjną i naukową. Na pierwszym Zebraniu, które się odbyło dn. 14 maja 1945 r., Prof. dr T. Estreicher wygłosił przemówienie poświęcone pamięci zmarłych w czasie wojny Członków miejscowego Oddziału P. T. Ch. Następnie Prof. dr T. Miłobędzki wygłosił odczyt pt. „Ustrój elektronowy cząsteczek". Na Zebraniu tym wybrano tymczasowy Zarząd z Prof. dr Bogdanem Kamieńskim jako Przewodniczącym Oddziału.

W roku 1945 odbyło się jedenaście posiedzeń naukowych z następującymi odczytami:

Posiedzenie 108, dnia 28 maja 1945 r.

117. Prof. dr T. Miłobędzki: Ustrój elektronowy cząsteczek cz. II-ga.

Posiedzenie 109, dnia 4 czerwca 1945 r.

118. Dr W. Hubicki: Postępy chemii nieorganicznej.

Posiedzenie 110, dnia 11 czerwca 1945 r.

119. Prof. dr W. Kemula: Podstawy teoretyczne i praktyczne zastosowanie metody polarograficznej.

Posiedzenie 111, dnia 18 czerwca 1945 r.

120. Doc. dr J. Kamecki: Teoria stanu pasywnego metali.

Posiedzenie 112, dnia 25 czerwca 1945 r.

121. Doc. dr M. Mięsowicz: Promienie kosmiczne.

Posiedzenie 113, dnia 2 lipca 1945 r.

122. Dr K. Gumiński: O świeceniu glinowych anod zaporowych.

Posiedzenie 114, dnia 9 lipca 1945 r.

123. Dr Z. Josse-Rojkowa: O konkurentach Piccarda.

Posiedzenie 115, dnia 16 lipca 1945 r.

124. Dr inż. J. Doliński: i doc. dr J. Moszew: Wspomnienia pośmiertne o śp. Prof. dr Karolu Dziewońskim.

Posiedzenie 116, dnia 29 października 1945 r.

125. Doc. dr F. Polak: Nowe metody otrzymywania spirytusu (Plany Niemców na terenie b. G. G.).

Posiedzenie 117, dnia 13 listopada 1945 r.

126. Prof. dr T. Lityński i dr L. Musiał: Wspomnienia pośmiertne o Profesorach Władysławie Vorbrodtcie i Janie Kozaku.

Posiedzenie 118, dnia 11 grudnia 1945 r.

127. Dr J. Chojnacki: Zagadnienia i postępy krystalochemii.

W roku 1946 odbyły się dwa posiedzenia naukowe z następującymi odczytami:

Posiedzenie 119, dnia 28 stycznia 1946 r.

128. Doc. dr W. Giza: Nowe środki chemiczne w walce z mikrobami.

Posiedzenie 120, dnia 4 lutego 1946 r.

129. Prof. dr Bogdan Kamieński: Graniczne temperatury reakcji atomowych.

Pierwsze doroczne Walne Zgromadzenie Oddziału krakowskiego P. T. Ch., odbyło się dnia 28-go marca 1947 r. Na Zebraniu tym wybrano Zarząd w następującym składzie: Przewodniczący Prof. dr T. Lityński, vice-przewodniczący inż. E. Mianowski, sekretarz dr R. Żuliński, skarbnik F. Zimny, członkowie Zarządu: Prof. dr A. Kocwa, Prof. dr J. Moszew. Liczba członków zwyczajnych w tym czasie wynosiła 36 osób.

Liczba posiedzeń naukowych Oddziału w roku 1947 wynosiła dwa. Wygłoszono na nich następujące odczyty:

Posiedzenie 121, dnia 2 maja 1947 r.

130. Prof. dr T. Lityński: Z badań nad oznaczeniem potrzeb wapnowania gleby. Pokaz „Kalitu".

Posiedzenie 122, dnia 3 czarwca 1947 r.

131. Dr inż. J. Doliński: O graficznej analizie gazu generatorowego.

132. Dr R. Żuliński: Nowa francuska metoda oznaczania P_2O_5 przyswajalnego w superfosfacie.

Na Walnym dorocznym Zgromadzeniu Oddziału, odbytym w dniu 7 czerwca 1948 r. został wybrany nowy Zarząd w następującym składzie: Przewodniczący Prof. dr J. Kamecki, vice-przewodniczący Doc. dr K. Gumiński, sekretarz

dr A. Bielański, skarbnik Mgr A. Kotliński, członkowie Zarządu: doc. dr F. Polak, dr J. Schoenówna. Liczba członków zwyczajnych wzrosła do liczby 39 osób. W roku 1948 odbyło się 11 posiedzeń naukowych, na których wygłoszono następujące odczyty:

Posiedzenie 123, dnia 30 września 1948 r.

133. Prof. dr L. Czerski i J. Sędzimir: Wrażenia z V Zjazdu Chemików polskich we Wrocławiu.

Posiedzenie 124, dnia 6 października 1948 r.

134. Inż. M. Burk: O budowie i niektórych właściwościach celulozy technicznej.

Posiedzenie 125, dnia 11 października 1948 r.

135. Prof. dr J. Kamecki: O energii atomowej I.

Posiedzenie 126, dnia 18 października 1948 r.

136. Inż. A. Staronka: Termodynamiczne podstawy utleniania metali.

Posiedzenie 127, dnia 25 października 1948 r.

137. Dr K. Adwentowski: Problem kształcenia chemików na wyższych uczelniach.

Posiedzenie 128, dnia 27 października 1948 r.

Posiedzenie nadzwyczajne z udziałem uczonych radzieckich.

138. Członek Akademii Nauk ZSRR Prof. Niesmiejanow: Chemia związków quasi-kompleksowych i tautomeria.

Posiedzenie 129, dnia 8 listopada 1948 r.

139. Prof. dr J. Kamecki: O energii atomowej II.

Posiedzenie 130, dnia 15 listopada 1948 r.

140. Prof .dr J. Kamecki: O energii atomowej III.

Posiedzenie 131, dnia 22 listopada 1948 r.

141. Dr J. Chojnacki: Budowa fazy stałej.

Posiedzenie 132, dnia 29 listopada 1948 r.

142. Prof. dr F. Polak: Gliceryna na drodze fermentacyjnej.

Posiedzenie 133, dnia 6 grudnia 1948 r.

143. Dr Kuźniar: Rozkład błonnika w glebach leśnych.

Posiedzenie 134, dnia 13 grudnia 1948 r.

144. Dr inż. J. Doliński: Model przestrzenny gazu generatorowego.

W roku 1948 z Zarządu Oddziału krakowskiego ustąpili: vice-przewodniczący Prof. dr K. Gumiński, sekretarz dr A. Bielański. Na posiedzeniu dn. 30 września 1948 r. na miejsce wymienionych, zostali wybrani: vice-przewodniczący Prof. dr F. Polak, sekretarz inż. M. Burk, członek Zarządu Prof. dr A. Kocwa.

SPRAWOZDANIE

z działalności Oddziału Lubelskiego P. T. Ch. za lata 1947, 1948.

Oddział lubelski P. T. Ch. powstał w roku 1947. W skład Zarządu Oddziału weszli: Przewodniczący Prof. K. Kalinowski, vice-przewodniczący Prof. A. Waksmundzki, sekretarz Mgr T. Bisanz, skarbnik Prof. J. Blauth-Opieńska, członek Zarządu Prof. M. Godlewicz. Oddział liczył w roku 1947 20-tu członków zwyczajnych. W roku 1947 odbyto trzy zebrania naukowe, z następującymi referatami:

Posiedzenie 1.

1. Prof. J. Blauth-Opieńska: Ogólna charakterystyka metod biochemicznych, oparta na badaniu hormonu przytarczycowego.

Posiedzenie 2.

2. Prof. K. Kalinowski: Żelazo jako pierwiastek biogenetyczny.

Posiedzenie 3.

3. Prof. W. Hubicki: Postępy Chemii nieorganicznej.

Pierwsze doroczne Walne Zgromadzenie Oddziału lubelskiego odbyło się dnia 20 listopada 1947 r. Na zgromadzeniu tym wybrano Zarząd w składzie następującym: Przewodniczący Prof. dr K. Kalinowski, vice-przewodniczący Prof. dr A. Waksmundzki, sekretarz Mgr T. Bisanz, skarbnik Prof. dr J. Blauth-Opieńska, członek Zarządu Prof. dr W. Hubicki. Liczba członków zwyczajnych wzrosła do liczby 23 osób. W roku 1948 odbyło się 7 zebrań naukowych, na których wygłoszono następujące odczyty:

Posiedzenie 4.

4. Prof. dr K. Kalinowski: O sulfonoamidach.

Posiedzenie 5.

5. Prof. dr A. Waksmundzki: O mikrodrobinach.

Posiedzenie 6.

6. Prof. dr J. Blauth-Opieńska: O przemianach enzymatycznych w jadach wężowych.

Posiedzenie 7.

7. Mgr Z. Rogowski: Koloidy a ultradźwięki.

Posiedzenie 8.

8. Mgr T. Bisanz: Budowa ligniny z drzew nagozalążkowych.

Posiedzenie 9.

9. Prof. dr A. Waksmundzki: Adsorpcja chromatograficzna w świetle najnowszych badań.

Posiedzenie 10.

10. Prof. dr W. Hubicki: Sprawozdanie z V-go Zjazdu Chemików polskich.

Dnia 9 grudnia 1948 r. odbyło się doroczne Walne Zebranie Oddziału. Wybrano nowy Zarząd w następującym składzie: Przewodniczący Prof. dr Blauth-Opieńska, vice-przewodniczący Prof. dr W. Hubicki, sekretarz Mgr T. Bisanz, członek Zarządu Prof. dr A. Waksmundzki.

SPRAWOZDANIE

z działalności Oddziału Łódzkiego P. T. Ch. za rok 1948.

Doroczne Walne Zgromadzenie Oddziału Łódzkiego P. T. Ch. odbyło się dnia 29 stycznia 1948 r. Na zebraniu tym prof. dr O. Achmatowicz wygłosił odczyt pod tytułem: Przemysł organiczny na nowych torach. Na rok 1948 wybrano Zarząd Oddziału w następującym składzie: Przewodniczący Prof. Dr E. Michalski, vice-przewodniczący: Prof. Dr A. Dorabialska i Prof. E. Trepka, sekretarz inż. E. Turska-Kuśmierzowa, skarbnik inż. O. Gross, członkowie zarządu: Prof. Dr Z. Jerzmanowska, Prof. A. Chrząszczewska, Prof. E. Berger i Prof. Dr E. Józefowicz. Do współpracy w zarządzie dokooptowano inż. M. Serwińskiego. Liczba członków oddziału wzrosła w roku 1948 do 158.

Liczba posiedzeń naukowych Oddziału wynosiła 11, w tym dwa organizowane wspólnie z innymi towarzystwami naukowymi.

Na zebraniach tych wygłoszono następujące odczyty:

Posiedzenie 281, dnia 29 stycznia 1948:

306. Prof. Dr O. Achmatowicz: Przemysł organiczny na nowych drogach.

Posiedzenie 282, dnia 19 lutego 1948.

307. Prof. Dr E. Michalski: Semi-mikroanalityczne metody w analizie jakościowej.

Posiedzenie 283, dnia 4 marca 1948.

308. Inż. S. Zagrodzki: Przemysł melasowy w cukrowni Chełmża.

Posiedzenie 284, dnia 18 marca 1948.

309. Prof Dr S. Kiełbasiński: Kauczuk butadienowy ze spirytusu.

Posiedzenie 285, dnia 8 kwietnia 1948.

310. Prof. Dr A. Krauze: Teoria katalicznego rozkładu wody utlenionej.

Posiedzenie 286, dnia 18 kwietnia 1948.

Uroczyste posiedzenie Oddziału Łódzkiego P. T. Ch. wspólnie z Tow. im Kopernika dla uczczenia setnej rocznicy śmierci Berzeliusa.

311. Dr M. Łaźniewski: W setną rocznicę śmierci Berzeliusa.

Posiedzenie 287, dnia 13 maja 1948.

312. Prof. Dr Z. Jerzmanowska: O alkaloidach sporyszu.

Posiedzenie 288, dnia 3 czerwca 1948.

313. Doc. I. Chmielewska: Heparyna — hormon obniżający krzepliwość krwi.

Posiedzenie 289, dnia 13. czerwca 1948.

Uroczyste posiedzenie Oddziału Łódzkiego P. T. Ch. oraz 5-iu innych towarzystw naukowych dla uczczenia pięćdziesiątej rocznicy odkrycia radu.

314. Prof. Dr M. Grotowski: Stan fizyki przed odkryciem polonu i radu.
315. Prof. Dr A. Dorabialska: Pięćdziesiąt lat nauki o promieniotwórczości.
316. Prof. Dr J. Rutkowski: Znaczenie radu w medycynie.

Posiedzenie 290, dnia 28 października 1948.

317. Prof. Dr O. Achmatowicz: Postępy preparatywnej chemii.

Posiedzenie 291, dnia 25 listopada 1948 r.

318. Prof. Dr O. Achmatowicz: Barwniki organiczne w świetle teorii rezonansu.

SPRAWOZDANIE

z działalności Oddziału Pomorskiego P. T. Ch., za lata 1946, 1947 i 1948.

Oddział pomorski P. T. Ch., został utworzony z inicjatywy 14 członków zwyczajnych P. T. Ch., zamieszkałych w Toruniu, na ogólnym zebraniu w dniu 11 października 1946 r. Na zebraniu tym Prof. dr A. Basiński wygłosił odczyt pt.: „Pojęcie pierwiastka chemicznego wczoraj i dzisiaj". Wybrano Zarząd o następującym składzie: Przewodniczący Prof. dr A. Basiński, vice-przewodniczący inż. S. Zagrodzki, Prof. dr K. Boratyński, sekretarz Mgr Z. Czerwiński, skarbnik inż. A. Żelazny, referent naukowy Prof. dr W. Zacharewicz. W roku 1946 odbyły się dwa posiedzenia naukowe, z następującymi odczytami:

Posiedzenie 1, dnia 8 listopada 1946 r.

1. Prof. dr W. Zacharewicz: Zdobycze naukowe w dziedzinie witamin.

Posiedzenie 2, dnia 6 grudnia 1946 r.

2. Prof. dr P. Wierzchowski: Białka i ich rola w ustroju.

W latach 1947—48 liczba członków wzrosła do 65. W okresie od 1. I. 47 do 1. XI. 48 odbyło się 12 posiedzeń naukowych, na których wygłoszono następujące odczyty:

Posiedzenie 3, dnia 7 lutego 1947 r.

3. Mgr R. Schillak: Biochemia fermentacji alkoholowej.

Posiedzenie 4, dnia 11 kwietnia 1947 r.

4. Inż. A. Żelazny: Fabrykacja acetonu i butanolu przez fermentację.

Posiedzenie 5, dnia 7 maja 1947 r.

5. Dyr. inż. S. Zagrodzki: O jądrze atomu.

Posiedzenie 6, dnia 6 czerwca 1947 r.

6. Prof. dr W. Świętosławski: Destylacja i krystalizacja jako metody uzupełniające siebie.

Posiedzenie 7, dnia 10 października 1947 r.

7. Prof. dr W. Zacharewicz: Hormony, budowa chemiczna i ich rola w życiu.

Posiedzenie 8, dnia 7 listopada 1947 r.

8. Prof .dr A. Basiński: Z dziejów rozwoju Chemii (referat połączony z uroczystością otwarcia Instytutu Chemicznego).

Posiedzenie 9, dnia 5 grudnia 1947 r.

9. Prof. dr E. Józefowicz: Wrażenia z XI-go Międzynarodowego Kongresu Chemicznego w Londynie.

Posiedzenie 10, dnia 6 lutego 1948 r.

10. Inż. A. Żelazny: O przemyśle cukrowniczym w Szwecji.

Posiedzenie 11, dnia 5 marca 1948 r.

11. Inż. S. Zagrodzki: Przemysł melasowy w cukrowni w Chełmży.

Posiedzenie 12, dnia 9 kwietnia 1948 r.

12. Mgr R. Schillak: Substancje pektynowe.

Posiedzenie 13, dnia 7 maja 1948 r.

13. Prof. dr W. Kuczyński: Podstawy chemiczne przeróbki węgla brunatnego.

Posiedzenie 14, dnia 5 czerwca 1948 r.

14. Prof. dr A. Basiński: Życie i dzieło Marii Skłodowskiej. (Odczyt połączony z uroczystością 50-lecia odkrycia polonu i radu).

SPRAWOZDANIE

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

Oddział poznański P. T. Ch., wznowił po wojnie swą działalność na zebraniu organizacyjnym, które odbyło się dnia 13 marca 1946 r. Prof. Dr Krause wygłosił referat pt.: „Reakcja benzydynowa związków nieorganicznych". Wybrano na tym zebraniu tymczasowy Zarząd w składzie: Prezwodniczący Prof. Dr S. Glixelli, sekretarz doc. dr R. Ludwiczakówna, skarbnik Mgr. Fr. Krochmal. Liczba członków Oddziału w chwili wznowienia wynosiła 30 osób. W roku 1946 odbyło się pięć posiedzeń naukowych Oddziału z następującymi odczytami:

Posiedzenie 152, dnia 3 kwietnia 1946 r.

220. Doc. dr J. Janicki: Zastosowanie enzymów w przemyśle.
221. Dr J. Marchlewska-Szrajerowa: Spostrzeżenia z podróży naukowej do Szwecji.

Posiedzenie 153, dnia 22 maja 1946 r.

222. Doc. dr Z. Stolzman: O penicylinie.
223. Prof. dr J. Suszko: Z zagadnień chemii organicznej.

Posiedzenie 154, dnia 26 czerwca 1946 r.

224. Prof. dr Szczeniowski: Zagadnienie transuranów.

Posiedzenie 155, dnia 6 listopada 1946 r.

225. Doc. dr Kuczyński: Sprawozdanie ze zjazdu Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego w Polsce.

226. Inż. Gromadzki: Kongres Chemii Przemysłowej w Paryżu.

Posiedzenie 156, dnia 11 grudnia 1946 r.

227. Dr Polański: Z zagadnień biogeochemii.

Pierwsze doroczne Walne Zgromadzenie Oddziału Poznańskiego P. T. Ch. odbyło się dnia 11 grudnia 1946 r. Na rok 1947 wybrano następujące władze Oddziału: Przewodniczący Prof. dr A. Krause, vice-przewodniczący dyr. inż. A. Świnarski i doc. dr K. Kapitańczyk, sekretarz dr A. Lewandowski, skarbnik Mgr. Fr. Krochmal, członkowie Zarządu: Prof. dr J. Suszko, prof. dr S. Glixelli, prof. dr Fr. Adamanis, doc. dr W. Kuczyński. Komisja rawizyjna: dr J. Tomaszewski, Mgr. W. Ferchmin, Mgr. L. Kwintkiewiczówna. Liczba członków Oddziału w roku 1947 wzrosła do 72 osób.

Liczba posiedzeń naukowych Oddziału w roku 1947 wynosiła trzy. Wygłoszono na nich następujące odczyty:

Posiedzenie 157, dnia 23 kwietnia 1947 r.

228. Inż. Nowakowski: Rozwój techniki cukrowniczej.

229. Doc. dr K. Kapitańczyk: Odwapnianie soków rzadkich superfosfatem.

Posiedzenie 158, dnia 14 maja 1947 r.

230. Mgr. S. Kołaczkowski: Czy konieczna jest reorganizacja studiów chemicznych w Polsce?

231. Dr Działoszyński: Studia chemiczne w Anglii.

Posiedzenie 159, dnia 18 czerwca 1947 r.

232. Dr Hempel: Organizacja i działalność stowarzyszeń naukowych i technicznych w W. Brytanii.

SPRAWOZDANIE

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

Pierwsze organizacyjne zebranie członków nowoutworzonego Oddziału, odbyło się dnia 17 czerwca 1946 r. Na zebraniu tym Prof. dr W. Trzebiatowski wygłosił odczyt pt.: „O egzystencji i właściwościach nowych pierwiastków chemicznych"; wybrano również tymczasowy Zarząd Oddziału.

Pierwsze Walne Zgromadzenie odbyło się dn. 30 czerwca 1946 r. Na zebraniu tym wybrano Zarząd w następującym składzie: Przewodniczący Prof. dr W. Trzebiatowski, vice przewodniczący Prof. dr E. Płażek, sekretarz dr W. Gorzelany, skarbnik inż. Z. Skrowaczewska, członkowie Zarządu: Prof. dr B. Bobrański, Prof. dr H. Kuczyński.

Liczba członków Oddziału w chwili utworzenia Oddziału liczyła 16 osób; w ciągu rocznej działalności liczba ta wzrosła do 51 osób. Wroku 1946-7 odbyło się 8 posiedzeń naukowych z następującymi odczytami:

Posiedzenie 1, dnia 19 lipca 1946 r.

1. Prof. dr I. Złotowski: O mikroskopie elektronowym.

Posiedzenie 2, dnia 9 lipca 1946 r.

2. Prof. dr B. Bobrański: Z nowych osiągnięć chemioterapii.

Posiedzenie 3, dnia 11 listopada 1946 r.

3. Prof. dr W. Trzebiatowski: O związkach chemicznych zmiennego składu.

Posiedzenie 4, dnia 11 grudnia 1946 r.

4. Prof. dr J. Parnas: Nowe myśli i nowe rezultaty w biochemii. Posiedzenie to odbyło się wspólnie z Polsk. Tow. Przyrodn. im. Kopernika.

Posiedzenie 5, dnia 3 lutego 1947 r.

5. Prof. dr D. Smoleński: Termodynamiczna ocena prochu.

Posiedzenie 6, dnia 10 marca 1947 r.

6. Prof. dr J. Niklibore: Energia atomowa i jej wyzyskanie.

Posiedzenie 7, dnia 21 kwietnia 1947 r.

7. Prof. dr W. Romer: Mechanizm powstawania utajonego obrazu fotograficznego.
8. Dr. E. Taszner: Synteza kilku pochodnych hydantoin o znaczeniu farmaceutycznym.

Posiedzenie 8, dnia 19 maja 1947 r.

9. Dr. E. Taszner: Aspekt chemiczny problemu rakowego.

Doroczne Walne Zebranie Oddziału Wrocławskiego P. T. Ch., odbyło się dn. 30 czerwca 1947 r. Na zebraniu tym Prof. dr B. Bobrański wygłosił odczyt pt.: „Syntetyczna kofeina". Na rok 1947-48 wybrano w całości Zarząd poprzedni oraz Komisję Rewizyjną w składzie: Prof. Dr F. Nowotny, Prof. Dr W. Romer, inż. D. Smoleński.

W r. 1947—8 odbywały się następujące posiedzenia naukowe:

Posiedzenie 9, dnia 24 września 1947, wspólnie z Wrocławskim Towarzystwem Naukowym, poświęcone pamięci Prof. Dr E. Suchardy.

10. Prof. W. Trzebiatowski: Działalność organizacyjna prof .Suchardy.
11. Prof. E. Płażek: Działalność naukowa prof. Suchardy.

Posiedzenie 10, dnia 15 grudnia 1947 r.

12. Prof. D. Smoleński: Temperatura zapłonu materiałów wybuchowych.

Posiedzenie 11, dnia 19 stycznia 1948 r.

13. Prof. H. Kuczyński: Hydratacja wiązań nienasyconych u węglowodorów terpenowych.

Posiedzenie 12, dnia 19 maja 1948 r.

14. Dr B. Trzebiatowska: Chemia związków kompleksowych renu.

Posiedzenie 13, dnia 25 października 1948 r.

15. Inż. T. Rabek: Syntetyczne organiczne wymienniki zasad i ich zastosowanie techniczne.
16. Inż. T. Rabek: Syntetyczne masy izolacyjne cieplne i dźwiękochronne.

Posiedzenie 14, dnia 29 listopada 1948 r.

17. Dr M. Kocór: Odbudowa strychniny do kwasu aminodwukarbonowego $C_{21}H_{18}O_5N_2$.

Posiedzenie 15, dnia 13 grudnia 1948 r.

18. Dr S. Meyer: O budowie cedrenu.

Posiedzenie 16, dnia 11 stycznia 1949 r., wspólne z Wrocławskim Towarzystwem Naukowym, Oddziałami Wrocławskimi PTF, PTPrzyr. im. Kopernika, PTFizjolog. PTLek., poświęcone uczczeniu 50-lecia odkrycia polonu i radu.

19. Prof. S. Loria: Elementarne cząstki materii.
20. Prof. W. Trzebiatowski: Sztuczne pierwiastki promieniotwórcze.
21. Prof. T. Baranowski: Izotopy promieniotwórcze w biologii i medycynie.

W okresie sprawozdawczym Zarząd Oddziału zorganizował V-y Zjazd Chemików Polskich, odbyty w dniach 5—8 września 1948 r.

W. ŚWIĘTOSŁAWSKI

EUTETYKI DWUSKŁADNIKOWE UTWORZONE PRZEZ DWA SZEREGI HOMOLOGÓW. I.

BINARY EUTECTICS FORMED BY TWO SERIES OF HOMOLOGS. I.

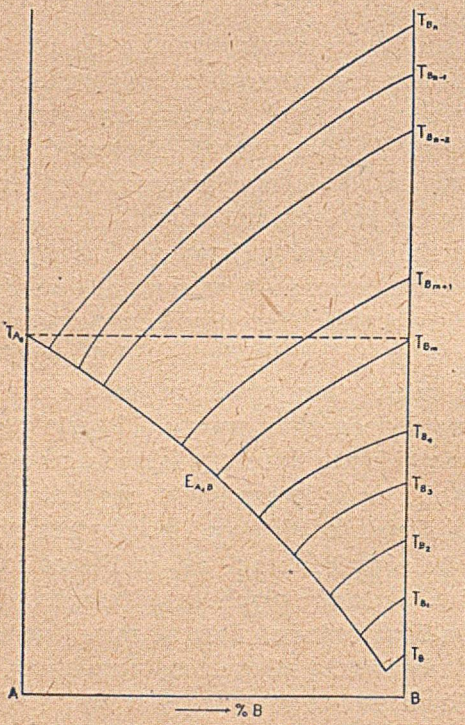
(Otrzymano dn. 7. I. 1948)

Uwagi wstępne. Artykuł ten, jak i parę następnych, będą miały wspólny cel przedyskutowania zagadnienia związanego z najdogodniejszymi warunkami otrzymywania substancji w stanie bardzo czystym za pomocą krystalizacji z rozpuszczalników. W toku naszych rozważań będziemy nazywali substancję oczyszczaną składnikiem głównym, domieszki zaś składnikami postronnymi lub wprost zanieczyszczeniami.

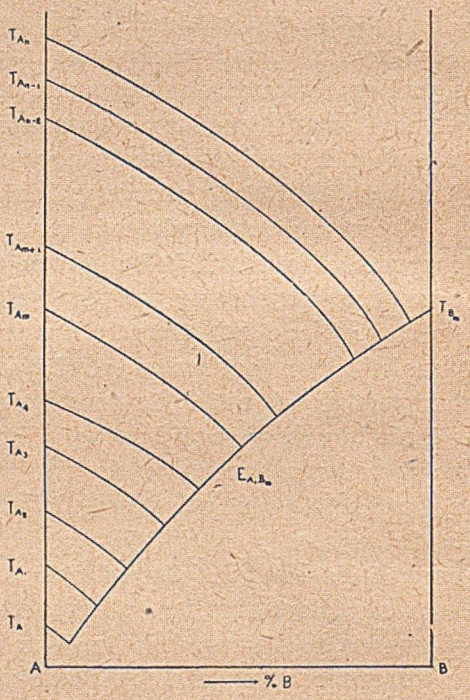
Omawiając zagadnienia rozpuszczalności posługujemy się krzywymi rozpuszczalności składnika głównego. Ograniczamy się zazwyczaj do dość ograniczonego obszaru temperatur. Odcinki takich krzywych rozpuszczalności są częścią krzywych krzepnięcia eutektyków dwuskładnikowych. Rzadko o tym jest mowa, gdyż punkt eutektyczny położony jest na skali temperatur tak nisko, że omawiając najdogodniejsze warunki krystalizacji, nie bierzemy go pod uwagę. Tym się głównie tłumaczy fakt, że zarówno w monografiach specjalnych, jak też i w podręcznikach, zagadnieniu natury mieszanin utworzonych przez składnik główny i rozpuszczalnik udzielamy mało uwagi. Z tego powodu również brak jest w literaturze danych liczbowych dotyczących stężeń eutektycznych oraz temperatur krzepnięcia mieszaniny eutektycznej takiego układu. Jeszcze mniej uwagi zwraca się na zagadnienie, jakie układy tworzą mieszaniny rozpuszczalnika i zanieczyszczeń, lub składnika głównego i towarzyszących mu składników postronnych. Posiadanie takich danych staje się niezbędne, gdy chodzi o otrzymanie składnika głównego w stanie wysokiego stopnia czystości.

Eutektyki dwuskładnikowe utworzone przez dwa szeregi homologów. Należyte zrozumienie zjawiska rozpuszczalności i wyzyskanie tego lub innego rozpuszczalnika wymagają studiów uzupełniających w dziedzinie eutektyków dwuskładnikowych. Konieczne jest zbadanie conajmniej jednego szeregu eutektyków utworzonych przez dwie odpowiednio dobrane serie homologów, np., A, A_1, A_2, A_3, A_4, itd. oraz B, B_1, B_2, B_3, B_4, itd. Mimo, że zainteresowanie zagadnieniami związanymi z poznaniem natury eutektyków wzrasta[1 2 3 4 5 6]), nie posiadamy dotychczas ani jednego przykładu, który by obejmował dostatecznie bogaty materiał, aby móc

sporządzić wykres obrazujący charakter występujących tu prawidłowości. Z tego powodu na rys. 1 i 2 podane są schematycznie wykresy, dające pojęcie ogólne, czego by należało się spodziewać. Wykres 1 wykreślony został w założeniu, że substancja A_4 tworzy eutektyki dwuskładnikowe z poszczególnymi homologami szeregu B, B_1, B_2, B_3, B_4 itd. Wykres 2 przedstawia graficznie zjawisko tworzenia przez substancję B_4 szeregu eutektyków z homologami A, A_1, A_2, A_3, A_4, itd. Gdyby nałożyć na siebie oba wykresy oraz uzupełnić je krzywymi krzepnięcia wszystkich możliwych eutektyków dwuskładnikowych, jakie utworzone być mogą z danych

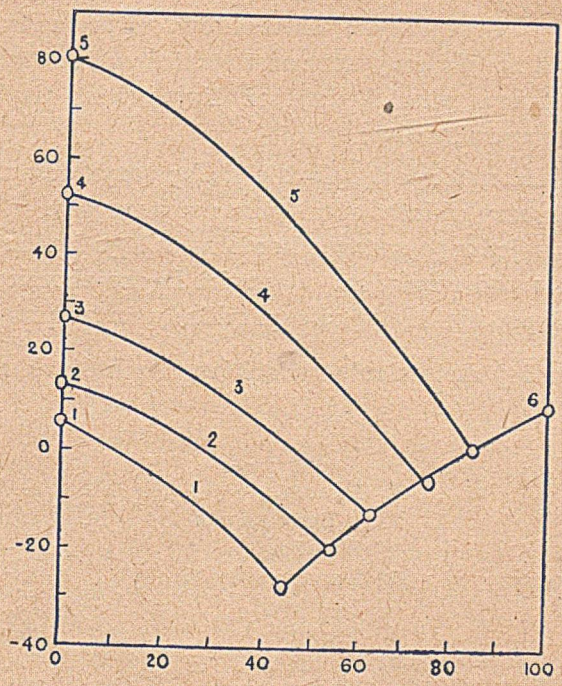


Rys. 1.

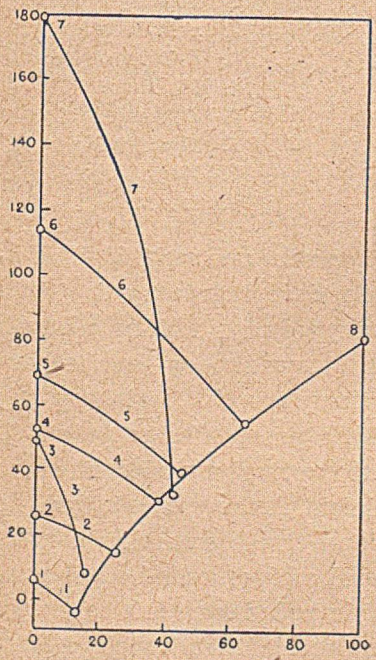


Rys. 2.

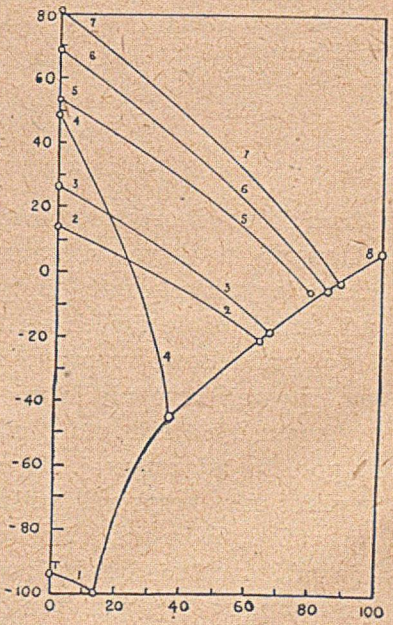
dwóch szeregów homologicznych, otrzymalibyśmy siatkę krzywych krzepnięcia, które by wskazywały na granicę wzajemnej rozpuszczalności poszczególnych homologów w obu szeregach. Gdyby na takim wykresie przeprowadzić linię pionową i wybrać punkt przecięcia tej linii z jedną z krzywych krzepnięcia mieszaniny A_4B_4 wszystkie punkty leżące powyżej tego punktu odpowiadałyby stanowi ciekłemu mieszaniny A_4B_4 oraz wszystkich tych mieszanin, których krzywe krzepnięcia leżą poniżej na krzywych charakteryzujących mieszaninę A_4 B_4. Stąd też można wyprowadzić pewne prawidłowości dotyczące wzrostu lub malenia wzajemnej



Rys. 3.



Rys. 4.



Rys. 5.

rozpuszczalności poszczególnych składników. Dla braku materiału doświadczalnego nie znajdujemy rozważań takich w monografiach poświęconych czy to rozpuszczalności, czy też fizycznym i fizyko-chemicznym własnościom rozpuszczalników [7 8 9 10]).

Można znaleźć natomiast pokaźną liczbę przykładów, w których jakaś substancja tworzy układy eutektyczne z szeregiem innych substancji nie należących do jednego szeregu homologicznego i różniących się dość znacznie od siebie pod względem własności fizyko-chemicznych. Na wykresach 3, 4 i 5 podane są typowe przykłady zaczerpnięte z literatury.

Przytaczamy poniżej zestawienie związków, dla których zbadano punkty eutektyczne:

Rys. 3.

1. Benzen,
2. p-Ksylen,
3. p-Bromotoluen
4. Dwufenyloamina,
5. Naftalen.

Rys. 4.

1. Benzen,
2. p-Bromotoluen,
3. Kamfen,
4. Dwufenyloamina,
5. Dwufenyl,
6. Fluoren,
7. Kamfora,
8. Naftalen.

Rys. 5.

1. Toluen,
2. p-Ksylen,
3. p-Bromotoluen,
4. Fluoren,
5. Dwufenyloamina,
6. Dwufenyl,
7. Naftalen,
8. Benzen.

Fig. 3.

1. Benzene,
2. p-Xylene,
3. p-Bromotoluene,
4. Diphenylamine,
5. Naphtalene.

Fig. 4.

1. Benzene,
2. p-Bromotoluene,
3. Camphene,
4. Diphenylamine,
5. Diphenyl,
6. Fluorene,
7. Camphor,
8. Naphtalene.

Fig. 5.

1. Toluene,
2. p-Xylene,
3. p-Bromotoluene,
4. Fluorene,
5. Diphenylamine,
6. Diphenyl,
7. Naphtalene,
8. Benzene.

Mimo dość różnorodnego charakteru substancji, tworzą one serię dwuskładnikowych eutektyków o krzywych krzepnięcia dość regularnych. Stąd można wywnioskować, że, gdyby zamiast przygodnego zbioru różnych substancji, użyto dwóch serii homologicznych, otrzymano by jeszcze bardziej prawidłowe rozmieszczenie punktów eutektycznych. Leżałyby one na krzywej krzepnięcia mieszanin utworzonych przez substancje o najwyższym i najniższym punkcie topnienia lub tworzyłyby sieć rozsianą w pobliżu tej krzywej. W związku z materiałem liczbowym użytym do wykreślenia krzywych podanych na wszystkich trzech rysunkach, należy zaznaczyć, że ani dokładność liczb, ani stopień odwodnienia i odgazowania substancji nie była tak wielka, jakby to było pożądane. Poza tym nie stosowano w tych pomiarach metody porównawczej, która zwiększa bardzo wydatnie dokładność oznaczania temperatur współistnienia ze sobą

dwóch lub trzech faz, z których jedna powinna być ciekła [11]). Dzięki temu dokładność sięgająca kilku tysięcznych części stopnia, możliwa do osiągnięcia we współczesnych badaniach kriometrycznych, nie była wówczas osiągalna [12]). Wzgląd ten trzeba brać pod uwagę przy ocenie danych przedstawionych graficznie na podanych rysunkach. Do tego dochodzi jeszcze inny czynnik, którego zapominać nie należy. W przypadkach, gdy punkty eutektyczne są dość szeroko rozsiane po polu wykresu, może to być uzależnione od tworzenia nietrwałych kompleksów zespołowych. Np., jeśli się bada węglowodór aromatyczny i aromatyczny nitrozwiązek, istnieje zawsze możliwość utworzenia luźnego związku pomiędzy tymi substancjami, podobnie, jak w przypadku pikrynianów, mimo, że ich trwałość jest niewielka, a wydzielenie w stanie stałym niemożliwe.

Wracając do podstawowego naszego zagadnienia, a mianowicie, oczyszczenia za pomocą krystalizacji głównego składnika z odpowiednio dobranego rozpuszczalnika, pożyteczne jest znać charakter krzywych krzepnięcia tego składnika oraz jego zanieczyszczeń w użytym rozpuszczalniku do punktu eutektycznego włącznie. Na tej podstawie dopiero należy wybrać ten obszar temperatur i stężeń, które gwarantować będą najdalej posuniętą czystość fazy stałej, a więc utworzonej wyłącznie lub niemal wyłącznie ze składnika głównego. Należy też użyć takiego rozpuszczalnika, który po krystalizacji może być łatwo usunięty z kryształów za pomocą frakcjonowanej destylacji roztopionej substancji, czy też innymi sposobami. Należy też użyć rozpuszczalnika, który odznacza się małą lepkością, znaczną lotnością, oraz zdolnością rozpuszczania wszystkich zanieczyszczeń. Gdy jest do wyboru kilka rozpuszczalników czyniących zadość tym warunkom, należy wybrać ten rozpuszczalnik, który w temperaturze krystalizacji rozpuszcza stosunkowo niewielkie ilości głównego składnika. Wszystkie te warunki są konieczne, gdy się ma na celu otrzymanie substancji w stanie wysokiego stopnia czystości. Np., tylko przy zachowaniu tych warunków można otrzymać benzen zawierający poniżej 0,002 — 0,003% zanieczyszczeń innych, aniżeli gazy i wilgoć. Otrzymanie preparatów takiej czystości za pomocą krystalizacji benzenu bez użycia rozpuszczalnika jest niemożliwe, lub przynajmniej bardzo trudne. Wymaga bowiem tak wielkiej liczby rekrystalizacji, że praktycznie postępowanie takie staje się niewykonalne. Czysty benzen można otrzymać również innymi drogami. Jedna z nich polega na użyciu aktywowanej krzemionki, która przepuszcza łatwiej węglowodory niearomatyczne, a adsorbuje bardziej gwałtownie węglowodory aromatyczne. Mając zatym mieszaninę benzenu i węglowodorów niearomatycznych, usunięcie zanieczyszczeń jest czynnością stosunkowo łatwą. Metoda ta byłaby jednak za kosztowna, gdyby jej użyć w skali technicznej.

STRESZCZENIE

Wskazano na potrzebę uzupełnienia danych liczbowych w dziedzinie badań nad tworzeniem szeregu eutektyków dwuskładnikowych utworzonych z dwóch szeregów związków homologicznych. Rozporządzanie takimi danymi ułatwiłoby znacznie dobór rozpuszczalnika, gdy celem ma być otrzymanie bardzo czystych preparatów organicznych. W braku tych danych podano szereg wykresów zaczerpniętych z literatury dla eutektyków utworzonych przez różne substancje organiczne nie będące homologami. Przedyskutowano warunki, jakim powinien odpowiadać rozpuszczalnik, aby otrzymać najbardziej czyste preparaty.

Summary

The paper originates a series of articles dealing with purification by crystallization. It has been emphasized that more experimental data are required for finding the most apropriate solvent from which the major component could be obtained in a high degree of purity. For that purpose it is essential to have a series of diagrams showing how two series of homologs form binary eutectics with one another. The solute should belong to one series of homologs and the solvent to the other. The solvent should be not viscous, low freezing, high volatile and should be a good solvent for the impurities. In that way in case of benzene a purity of 99.998 to 99.997% can be easily obtained.

PRZYPISY

1) Korders, E., Z. anorg. Chemie., **167**, 97 (1927), ibid., **169**, 246 (1928). 2) Krawczenko, B. M., J. Phys. Chem., USRR, **13**, 15, 23 (1939). 3) Akumow, E. I., J. Gen. Chem., USRR., **6**, 559 (1936). 4) Saratkin, D. D., Sawincow, P. A., Comp. rend. Ac. Sc. USRR., **33**, 304, (1941). 5) Cornec, E., Lehrc, M., Comp. rend., **208**, 1816 (1939). 6) Peszkow, B., Acta Physicochimica USRR., **21**, 109 (1946). 7) Weissberger, A., Proskauer, „Organic Solvents", Claredon Press Oxford (1935). 8) Mellon, I., „Industrial Solvents", Reinhold Publ. Corp., New York (1944). 9) Durrans, T. H., „Solvents", D. van Rostrand Co. Inc., New York, (1944). 10) Mac Ardle, D. W. V., „Use of Solvents in Synthetic Organic Chemistry", London (1926). 11) W. Świętosławski, W., J. Phys. Chem., **47**, 590 (1943). 12) Świętosławski, W., Roczniki Chem., **21**, 94 (1947).

W. ŚWIĘTOSŁAWSKI

ROZTWORY STAŁE DWUSKŁADNIKOWE UTWORZONE PRZEZ SZEREG HOMOLOGÓW Z JEDNYM ZE SKŁADNIKÓW. II.

BINARY SOLID SOLUTIONS FORMED BY A SERIES OF HOMOLOGS WITH ONE COMPONENT. II.

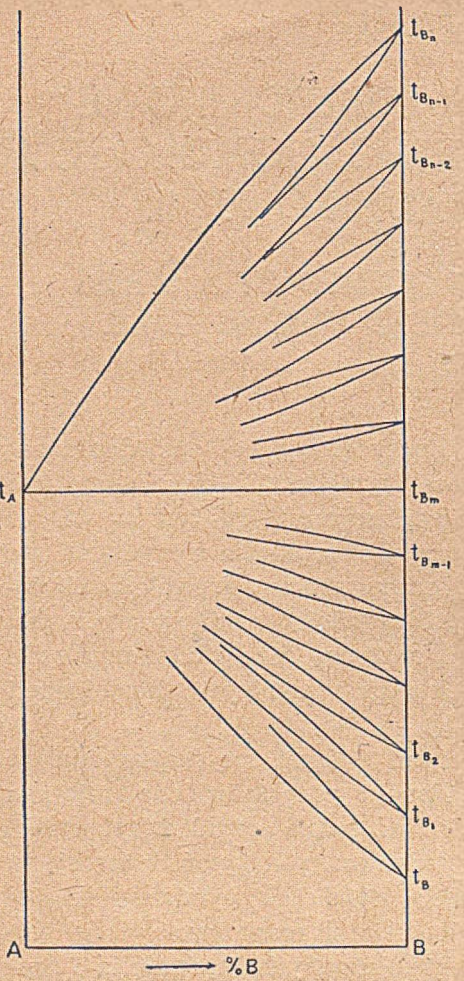
(Otrzymano dn. 7.I.1948)

Artykuł ten, jak parę następnych, poświęcony jest omówieniu zagadnień oczyszczania substancji za pomocą krystalizacji. Treścią jego jest przedyskutowanie zjawiska tworzenia się tak zwanych roztworów stałych doskonałych, a więc takich, których krzywe krzepnięcia i topnienia nie posiadają ani maksymów, ani minimów, lecz tworzą ze sobą pole zamknięte o kształcie soczewki. Jednym z ważnych zagadnień, jakie powstaje, jest znalezienie prawidłowości, które cechują roztwory dwuskładnikowe stałe utworzone przez jakiś jeden składnik **A** z poszczególnymi homologami szeregu, **B**, $\mathbf{B}_1$, $\mathbf{B}_2$, $\mathbf{B}_3$, $\mathbf{B}_4$ i t. d.

Mimo licznych badań nad roztworami stałymi nie można znaleźć w literaturze żadnego szczegółowo zbadanego przykładu, obejmującego dostatecznie bogaty materiał. Gdyby chociaż jeden przykład był znany, można by było odpowiedzieć na szereg podstawowych pytań, które się tu nasuwają, mianowicie: 1) czy są granice w różnicach wymiarów cząsteczek, po których przekroczeniu dwa składniki nie mogą tworzyć roztworów stałych[5]? 2) jak się zmienia charakter krzywych krzepnięcia i topnienia roztworów stałych doskonałych w zależności od wzrastającej różnicy w temperaturze topnienia składników? 3) czy istnieją granice skrajne temperatur topnienia, które stawiają kres tworzeniu się roztworów stałych? 4) czy istnieje stopniowe przejście od roztworów dwuskładnikowych doskonałych do eutektyków?

W obecnym stanie naszej wiedzy o roztworach stałych tworzonych przez substancje organiczne nie możemy odpowiedzieć na żadne z postawionych pytań.

Zarówno wyżej wymienione, jak też inne zagadnienia są dziś wysuwane przez szereg badaczy[1 2 3 4]). Między innymi W. Krawczenko[5]) ogłosił pracę z zakresu zjawisk tworzenia się roztworów stałych i eutektyków. Między innymi podniósł on zagadnienie długości cząsteczek parafinów, które sprzyjają tworzeniu się roztworów stałych. Wskazał również na przypadki, gdy niższe parafiny tworzą typowe eutektyki.

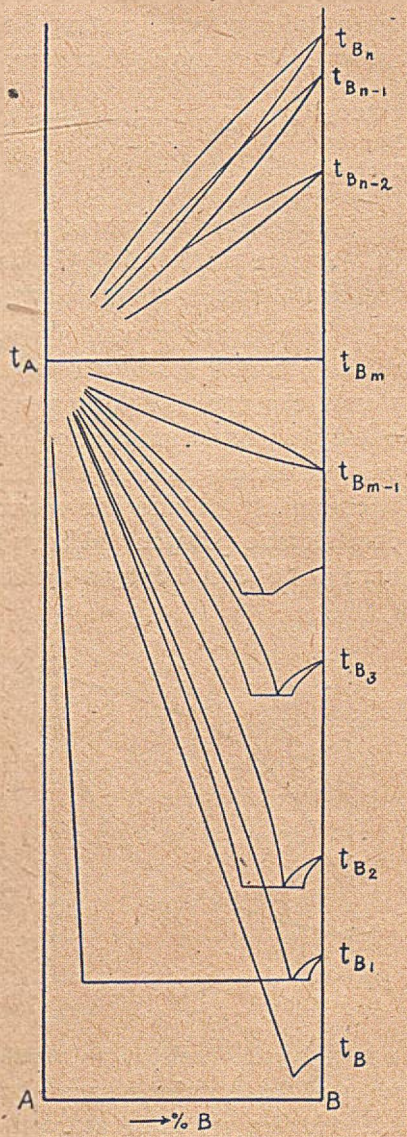


Rys. 1. Roztwory stałe doskonałe utworzone przez substancję **A** z poszczególnymi homologami szeregu **B, B_1, B_2, B_3, B_4** itd.

Ideal Solid Solutions Formed by Component **A** with Homologs of the Series **B, B_1, B_2, B_3, B_1** etc.

Pomijając na razie zagadnienie wymiarów cząsteczek, niżej przytaczamy rozważania ogólne nad możliwościami tworzenia się roztworów stałych doskonałych. W tym celu podajemy rys. 1, który w sposób schematyczny przedstawia przypuszczalny przebieg zjawiska w odniesieniu do przypadku, gdy jakiś składnik **A** o temperaturze topnienia t_A tworzy doskonałe roztwory stałe z poszczególnymi członami szeregu homologicznego **B, B_1, B_2, B_3 B_4** itd. Wykres został sporządzony w założeniu, że rozpuszczalność substancji **A** stopniowo wzrasta w miarę wzrastania stężenia poszczególnych homologów wspomnianej serii, a więc że nie wpływa na tę rozpuszczalność ani wielkość cząsteczki, ani też różnica w temperaturach topnienia homologów. Przypuszczać jednak należy, że tak w istocie nie jest, co zresztą potwierdził na przypadku parafin K r a w c z e n k o [5]). Wykazał on na bardzo ograniczonym materiale doświadczalnym, że długość cząsteczek parafin wpływa na łatwość lub niemożność lokowania się cząsteczek zbyt długich na siatkach krystalicznych innego homologu. Na przykładzie kilku par parafin C_8H_{18} i C_9H_{20}, $C_{14}H_{30}$ i $C_{18}H_{38}$ oraz $C_{16}H_{34}$ i $C_{18}H_{38}$ wykazał, że substancje te tworzą eutektyki, a nie roztwory stałe. Przykłady podane przez K r a w c z e n k ę upoważniają do wypowiedzenia przypuszczenia, że gdybyśmy znali wszystkie możliwe kombinacje utworzenia z różnych par związków szeregu parafinowego, moglibyśmy się spodziewać stopniowego przejścia od doskonałych roztworów stałych do typowych eutektyków. Schemat taki pokazany jest na rys. 2. Z tego schematu wypływa, że należało by się spodziewać, że substancja **A** o temperaturze t_A tworzyć może doskonałe roztwory stałe z szeregiem homologów szeregu **B** w granicach od

najwyżej topniejącego przedstawiciela tego szeregu B_n po przez homolog B_m o temperaturze topnienia równej lub prawie równej t_A, aż do homologu B_{m-1}. Następnie, począwszy od jakiegoś niżej topniejącego przedstawiciela tego szeregu zniknie nieograniczona rozpuszczalność składnika **A** w homologach szeregu **B**. Powstanie więc szeregu eutektyków utworzonych z roztworów stałych o ograniczonej wzajemnej rozpuszczalności obu użytych składników. Rozpuszczalność wzajemna składników będzie się stopniowo obniżać, jak to widać na przedstawionym schemacie, aż osiągniemy taką różnicę temperatur topnienia, która okaże się za duża, aby roztwór stały mógł się w ogóle utworzyć. Wówczas rozpocznie się seria mieszanin eutektycznych, w których występować będą czyste składniki jako fazy stałe. Na wykresie 2 eutektyk taki tworzą substancje **A** i **B**.



Rys. 2. Schemat stopniowego przejścia od roztworów stałych do eutektyków

Scheme Showing a Gradual Transition from a Series of Solid Solution to a Series of Eutectics.

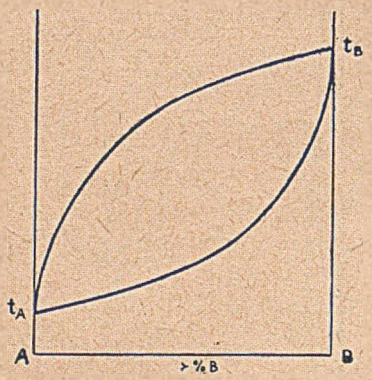
Powracając raz jeszcze do spostrzeżenia zrobionego przez K r a w c z e n k ę [5]), należy zaznaczyć, że dotychczas nie rozporządzamy żadnymi uogólnieniami, które by tłumaczyły, dlaczego np. naftalen tworzy roztwory stałe z betanaftolem, natomiast dwa izomeryczne etylonaftaleny tworzą ze sobą typowy eutektyk [6]). W tym przypadku nie tylko wymiary, ale rozmieszczenie poszczególnych grup, jak np. etylowej w etylonaftalenie ma decydujący wpływ na charakter tworzonych mieszanin. Częstokroć dość znaczne różnice w temperaturze topnienia nie stoją na przeszkodzie powstawaniu roztworów stałych. Tak więc, antracen, fenantren i karbazol tworzą roztwory stałe dwu- i trójskładnikowe mimo, że temperatura topnienia fenantrenu, 100°C, różni się dość znacznie od temperatur topnienia antracenu, 218°, i karbazolu, 244,8°C. Dzięki podobieństwu w budowie i własnościach, ben-

zen i tiofen z jednej strony, i naftalen i tionaften — z drugiej, tworzą roztwory stałe mimo dość znacznych różnic w temperaturze topnienia:

Substancja	Temp. topnienia	Δt	Substancja	Temp. topnienia	Δt
Benzen	+ 5.5° C.	> 35.5° C.	Naftalen	+ 80.3° C.	> 49.3° C.
Tiofen	— 30 „		Tionaften	+ 31 „	

Homologi benzenu i naftalenu oraz odpowiednie związki cykliczne zawierające siarkę nie były badane ze względu na trudności otrzymywania dostatecznie czystych homologów tiofenu i tionaftenu.

W związku z wielką różnorodnością zjawisk zachodzących w dziedzinie roztworów stałych wspomieć należy o innym przykładzie. Na podstawie obserwacji dokonanych przez autora [8]) tego artykułu przypuszczać należy, że naftalen tworzy roztwory trójskładnikowe z równocząsteczkową mieszaniną izomerycznych dwóch etylonaftalenów. Mieszanina równocząsteczkowa krzepnie w temperaturze — 32 — — 33°C., czyli o trzy lub dwa stopnie powyżej od temperatury eutektycznej alfa- i betaetylonaftalenu (—35° C.). Gdyby więc dalsze obserwacje potwierdziły spostrzeżenia,



Rys. 3. Krzywe temperatur krzepnięcia i topnienia układu, w którym skład fazy stałej różni się znacznie od składu fazy ciekłej.

Freezing and Melting Temperature Curves Characterizing a System in which the Concentrations in the Solid and Liquid Phases Differ Considerably from Each Ofter.

na których podstawie wyciągnięto wniosek, że naftalen rozpuszcza w swej fazie stałej wspomnianą mieszaninę etylonaftalenów, mielibyśmy i tu różnicę w temperaturach topnienia eutektyku i naftalenu wynoszącą 112 — 113° C. Roztwory te odznaczały by się inną osobliwością ,spotykaną zresztą i w innych układach, mianowicie, że na całym niemal przebiegu krzywe temperatur krzepnięcia i topnienia są od siebie bardzo oddalone. Znaczy to, że skład fazy ciekłej różni się znacznie od składu fazy stałej, pozstającej z nią w równowadze. Na rys. 3 podany jest przykład, gdzie krzywe temperatur krzepnięcia i topnienia oddalone są znacznie od siebie.

Rozdzielanie składników tworzących roztory stałe. Rozpowszechnione jest dotychczas przekonanie, że występowanie roztworów stałych jest

zjawiskiem niepożądanym, tam, gdzie chodzi o rozdzielanie i oczyszczanie składników znajdujących się w roztworze stałym. Istotnie, rozdzielanie składników wymagało licznych krystalizacji, co było nie tylko kłopotliwe, ale kosztowne. Istnieją przypuszczenia, oparte na doświadczeniach [6]), wskazujące, że można będzie poważnie zredukować liczbę krystalizacji, aby substancje dostatecznie oczyścić. Można będzie również posługiwać się urządzeniami, umożliwiającymi przeprowadzanie krystalizacji frakcjonowanej w aparacie o działaniu ciągłym [6]). Rozwiązanie obu tych zagadnień okaże się możliwe dopiero wówczas, gdy uzbierany zostanie dostatecznie bogaty materiał doświadczalny, którego brak odczuwamy dotkliwie.

STRESZCZENIE

Podniesiono konieczność przeprowadzenia studiów systematycznych nad roztworami stałymi, zwłaszcza takimi, które nie tworzą maksymów i minimów temperatur krzepnięcia i topnienia. Dotkliwy jest brak danych dotyczących roztworów stałych dwuskładnikowych, tworzonych przez szeregi homologów z jednym jakimś ciałem. Na podstawie niekompletnych obserwacji, wydaje się prawdopodobne, że przy przejściu od wyższych homologów do niższych maleć będzie zdolność tworzenia się roztworów stałych doskonałych, pojawić się zatym powinny eutektyki niedoskonałe, utworzone z roztworów stałych nasyconych względem każdej z dwóch faz stałych, wreszcie że przy dalszym obniżeniu się ciężaru cząsteczkowego i temperatury krzepnięcia niżej położonego homologu tworzyć się mogą eutektyki doskonałe, czyli takie, których fazy składają się z czystych składników.

Podano kilka przykładów tworzenia się roztworów stałych, mimo, że składniki różnią się dość znacznie pod względem temperatury krzepnięcia. Z przykładów tych wynika, że podobieństwo budowy i własności fizyko-chemicznych odgrywają większą rolę, aniżeli różnice w temperaturach krzepnięcia składników tworzących roztwory stałe.

Przez zastosowanie odpowiednich rozpuszczalników oraz metody krystalizacji ciągłej powstają możliwości skutecznego rozdzielania składników z mieszaniny utworzonej wskutek wzajemnego rozpuszczania w sobie faz stałych. Do racjonalnego rozwiązania zagadnienia rozdzielania składników z roztworów stałych potrzeba rozporządzać bardziej obfitym materiałem doświadczalnym, zwłaszcza takim, który by dawał wskazania, jak się zachowują przedstawiciele szeregów homologicznych, tworzących roztwory stałe z jedną lub kilkoma substancjami odpowiednio dobranymi.

Summary

The necessity of further investigations of basic properties of solid solutions formed by organic compounds has been emphasized. First of all a series of solid solutions formed by homologs with a certain component adequately chosen should be examined in details. It is reasonable to expect that the change in size and in structure of the molecules may change the unlimited solubility of the components in a binary system to a limited one. In that way the lowest in the series of homologs should form binary eutectics with solid solutions as the two solid phases might be found in the middle of the series (see Fig. 2).

Several examples have heen described in which relatively large differences in melting temperatures did not inhibit the formation of typical solid solutions. It seems that the similarity in structure and physicochemical properties plays a more important role than the difference in melting temperature or in the size of the molecules of the components. Without further systematic investigations no theoretical background can be created for utilizing the phenomenon of solid solutions in view of separation and purification of chemical products.

PRZYPISY

1) Krawczenko B. M., J. Phys. Chem. U. R. S. S., **13**, 15, 23, 30 (1939); 2) Peszkow B., Acta Physicochimica U. R. S. S., **21**, 109—134 (1946); 3) Kuznetzow, „The Physics of Solids", t. I, (1937), t. II (1941); 4) Hansen M., „Der Aufbau der Zweistofflegierungen", Berlin, (1936); 5) Krawczenko V., Acta Physicochimica, U. R. S. S., **21**, 335, (1946); 6) Praca autora jeszcze nie ogłoszona drukiem.

T. MIŁOBĘDZKI i M. MAKULEC

O PRODUKTACH UTLENIENIA BIAŁEGO FOSFORU WILGOTNYM POWIETRZEM

ON THE OXIDATION PRODUCTS WHITE PHOSPHORUS WITH MOIST AIR

(Otrzymano dn. 20. VI. 1948 r.)

Badania produktów utlenienia białego fosforu wilgotnym powietrzem były dokonane przez nas przed wojną, jako jeszcze jedno uzupełniające studium do sprawy tautomerii kwasu fosforawego:

$$\alpha)\ 3H\cdot(PO_3)''' \qquad \text{i} \qquad \beta)\ 2H\cdot(HPO_3)''.$$

i powstawania z niego kwasu podfosforowego — $H'_2(O_3P—PO_3)'''' H'_2$.

Opracowanie wyniku badań, dokonane przez M. Makulca do dyplomu, podczas katastrofy wojennej zaginęło, ale w czerwcu tego roku zostało szczęśliwie odnalezione. To odnalezienie pozwala wynik naszych badań podać w poniższej postaci skróconej.

Chodziło w pracy o zracjonalizowanie metody działania tlenu z powietrza na fosfór i na dalsze produkty utlenienia, to zn. na kwasy podfosforawy i fosforawy. Szczególnie obchodziła nas wydajność w tych warunkach H_3PO_3 i $H_4P_2O_6$, genetycznie, jak to wspomnieliśmy przed chwilą, ze sobą związanych. Tej ilościowej strony zagadnienia dawne badania należycie nie uwzględniały.

Racjonalna modyfikacja działania tlenu z wilgotnego powietrza na biały fosfór i dalsze z niego produkty, polegała w naszych doświadczeniach na tym, że staraliśmy się w odpowiednim przyrządzie przeprowadzać reakcje w możliwie jednakowej t^0 pokojowej, pod jednakowym ciśnieniem, z możliwie jednakową wilgotnością powietrza, przepływającego nad fosforem w oznaczonym tempie i z zachowaniem niezmiennej powierzchni tego fosforu w trakcie, kiedy był właśnie poddawany stykaniu się z tlenem i wodą.

Przed tym powtórzyliśmy, jako najwięcej nam w tym względzie odpowiadające, doświadczenia Salzera[1]), Bansy[2]) i Corneca-Cavaliera[3]). Każdą z tych metod utlenialiśmy (deelektronowaliśmy) fosfor dwukrotnie, głównie dla porównania wydajności dającego się wyodrębnić kw. podfosforowego w stosunku do tej ilości fosforu, który wogóle wszedł w reakcję. Mierzyliśmy również czas trwania reakcji. Kw. podfosforowy strącaliśmy w postaci $Na_2H_2P_2O_6 \cdot 6H_2O$[4]).

Oto w skróceniu wyniki tych wstępnych badań. Pierwsza cyfra tabelki podaje ilości wziętego do utlenienia fosforu. Druga — czas trwania utlenienia. Trzecia — ilość fosforu utlenionego. Czwarta — podaje procent utlenionego fosforu na P^{IV}, znajdującego się w strąconej soli $Na_2H_2P_2O_6 . 6H_2O$., w stosunku do tej ilości P^0, która wogóle uległa utlenieniu (deelektronizacji).

	I	II	III	IV
(Salzer)	50 g P^0	50 dni	40 g (80%)	7 % P^{IV}
	35	32	30 (85%)	6,0%
(Bansa)	300	12	150 (50%)	6,7%
	500	15	150 (30%)	7,0%
(Cornec-Cavalier)	1000	76	735 (73%)	9,2%
	585	55	460 (78,5%)	6,4%

Z tabelki tej widać, jak bardzo powoli działa wilgotny tlen z powietrza na zestalony biały fosfór i jak niewielka jest przy tym wydajność kw. podfosforowego.

Właściwe doświadczenia, mające na względzie nie wydajność $H_4(O_3P^{IV}—P^{IV}O_3)$ jako preparatu, ale wogóle jego ilość, jaka powstaje podczas utlenienia (deelektronizowania) białego fosforu; również mające na względzie wydajność przy tym kwasów podfosforawego — $H_3P^IO_2$ fosforawego — $H_3P^{III}O_3$ i fosforowego — $H_3P^VO_4$, zostały przeprowadzone za pomocą wspomnianej na wstępie metody zmodyfikowanej. Metoda ta była aplikowana przez nas w sposób następujący:

Szklane naczynie takie, jakie spotykamy w przyrządach do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem, więc cylindryczne, z doszlifowaną pokrywą, z dwoma tubusami — dolnym i górnym, napełnialiśmy 25%-ym roztworem CH_3COONa. Pokrywa miała w środku tubus zamknięty korkiem, przebitym długą szklaną bagietką. Powietrze z otoczenia było wciągane do przyrządu przez wodny licznik gazowy albo przez fleometr, połączone z dolnym tubusem; po czym było przeciągane przez warstwę znajdującej się w przyrządzie cieczy, a dalej do przestrzeni nad cieczą i wychodziło z przyrządu przez górny tubus do trzech płuczek, złączonych kolejno; a z nich płynęło do wodnej pompy, wywołującej swym działaniem ten właśnie cały ciąg gazów przez przyrząd.

Nad powierzchnią roztworu $CH_3 . COONa$ znajdowała się okrągła płytka porcelanowa z otworkami, zawieszona na owej szklanej bagietce, przechodzącej przez korek pokrywy tak, że płytkę tą można było wraz z osią — bagietką okręcać i nad ciecz podnosić, lub w cieczy zanurzać. Na tej porcelanowej płytce umieszczaliśmy w położeniu prawie pionowym płaskie cylindryczne krystalizatorki o średnicy 7 cm, a wysokości 1 cm, wypełnione skrzepniętym (uprzednio w nich stopionym) białym fosforem.

W ten sposób fosfór podczas działania tlenu i wody powierzchni swej prawie że nie zmieniał.

Dwie pierwsze płuczki, idące za cylindrem, były napełnione 25%ym $CH_3 . COONa$, dla chwytania lotnych produktów reakcji, z dodatkiem płynnej parafiny dla chwytania dymów fosforu. Trzecia płuczka, ostatnia przed ssącą pompą, służyła za płuczkę bezpieczeństwa.

Badanie przebiegu utleniania fosforu w naszym przyrządzie rozpoczynaliśmy od ustalenia prędkości przepływu powietrza. W tym celu na rurce kauczukowej przed licznikiem (wzgl. fleometrem) umieszczaliśmy ściskacz ze śrubką-regulatorem; odchylaliśmy trochę śrubkę regulacyjną przelotu rurki i puszczaliśmy w ruch ssącą pompę wodną, tak aby jej ssanie było nieco większe od minimalnego. Wtedy przepływ powietrza przez przyrząd przybiera pożądaną $1^{litr}/_{godz.} = {}^{100\ cm^3}/_{6\ min.}$ prędkość, pożądaną w tym sensie, że fosfór się w tych warunkach od ciepła reakcji nie topi, przez co swą powierzchnię zachowuje; nie dymi, więc nie ulatnia do płuczek: no i nie zapala. Prędkość w ten sposób uregulowanego przepływu powietrza daje się utrzymywać w ciągu całego okresu doświadczenia (około 20 dni). W czasie tej początkowej regulacji przepływu powietrza, trwającej około godziny, płytka porcelanowa z krystalizatorkami, napełnionymi fosforem, pozostawała zanurzona w cieczy przyrządu, tzn. w 25%-ym CH_3COONa. Dopiero, kiedy regulowanie zostało ukończone, płytkę, podciągając w korku bagietkę, podnosiliśmy na powierzchnię cieczy i fosfór zaczynał się utleniać. Na noc przepływu powietrza nie przerywaliśmy; dla bezpieczeństwa jednak płytkę z krystalizatorami zanurzaliśmy w cieczy całkowicie, aby ją rano znów na powietrze (powierzchnię cieczy) wyciągnąć.

Jeśli podczas utleniania nad fosforem zjawia się dymienie stale rosnące, najlepiej porcelanową płytkę z krystalizatorami zanurzyć w cieczy i dopiero po kilku minutach wyciągnąć, jak dymienie spadnie. Ciekawe było pod tym względem zachowanie się fosforu, kiedy rozpoczynaliśmy reakcję po przerwie nocnej. Otóż wtedy rankiem w jakieś 15 minut po wyciągnięciu fosforu z cieczy następowało silne dymienie fosforu, grożące zapaleniem się, aczkolwiek prędkość przepływu powietrza była taka sama, jak w nocy; a co najważniejsze, taka sama, jak poprzedniego dnia, przy której to szybkości utlenienie przebiegało spokojnie. Opuszczenie na chwilę płytki z fosforem w ciecz znów sytuację ratowało.

Pomiary polegały na notowaniu stanu licznika bądź stanu fleometru i na notowaniu czasu reakcji, kiedy fosfór pozostawał nad cieczą. Z tych danych była obliczana przeciętna prędkość przepływu powietrza i zużycie tlenu w czasie. Ta prędkość była ustalana, jak to już podaliśmy wyżej, na $\frac{litr}{godz.} = \frac{100\ cm^3}{6\ min.}$. Zapalanie się fosforu nie zachodziło nawet przy prędkości 2—3 razy większej; więc przy $\frac{100\ cm^3}{2-3\ min.}$. Jeśli jednak po 3 go-

dzinach w tym tempie prowadzonego utleniania został na chwilę przerwany przepływ powietrza (np. na czas wyłączania aspiratora), następowało dymienie i zapalanie się fosforu. Nasuwa się przypuszczenie, że nie zapalanie się fosforu przy prędkości $\frac{100\ cm^3}{2—3\ min.}$ spowodowane jest właśnie jednoczesnym chłodzeniem preparatu przez ten szybszy strumień: przerwanie przepływu przerywa chłodzenie, powoduje przeto dymienie fosforu i ewentualnie jego zapalenie się.

Zmodyfikowaną metodą deelektronizowaliśmy biały fosfór dwukrotnie.

W produktach znaleźliśmy: H_3PO_2 — kw. podfosforawy, d o t ą d t ą d r o g ą p r z e z n i k o g o n i e u c h w y c o n y; H_3PO_3 — kw. fosforawy; $H_4P_2O_6$ — kw. podfosforowy i H_3PO_4 — kw. fosforowy.

Analizę mieszaniny tych kwasów przeprowadziliśmy metodą W o l f a - J u n g a [5]).

A więc H_3PO_2 i H_3PO_3 oznaczaliśmy jodometrycznie. Oznaczenie oparte jest na tym, że H_3PO_3 w roztworze $NaHCO_3$ utlenia się jodem na H_3PO_4 całkowicie, podczas kiedy H_3PO_2 w tych warunkach zmianie nie ulega. Natomiast w środowisku mocno kwaśnym H_3PO_2 utlenia się jodem tylko na H_3PO_3. To znaczy że H_3PO_3 w tych warunkach dalszemu utlenieniu na H_3PO_4 nie ulega; dopiero po zadaniu analizowanego płynu roztworem $NaHCO_3$.

Pierwszą tedy porcję analizowanej mieszaniny produktów delektronizacji fosforu zalkalizowaliśmy i zadaliśmy nadmiarem $NaHCO_3$, po czym potraktowaliśmy nadmiarem mianowanego roztworu J_2. Po godzinie nadmiar J_2 odmiareczkowaliśmy mianowanym roztworem arseninu. Liczba cm^3 roztworu J_2, który wszedł w reakcję, określiła nam zawartość H_3PO_3 (A) w produktach deelektronizacji fosforu.

Drugą porcję analizowanej mieszaniny potraktowaliśmy — 16%-ym H_2SO_4 i zadaliśmy nadmiarem mianowanego J_2. Po 10 godzinach, kiedy już H_3PO_2 przeszedł w H_3PO_3, analizowany roztwór zalkalizowaliśmy jak wyżej roztworem $NaHCO_3$ (nadmiar) i odmiareczkowaliśmy J_2 tymże roztworem, co wyżej, mianowanego arseninu. Ilość zużytego jodu daje nam sumę H_3PO_3 (C), tego co powstał z H_3PO_2 (B) i tego co był w produktach dezintegracji (A). B = C — A. Ilość kw. fosforawego (B) przeliczaliśmy następnie na ilość kw. podfosforawego i tą drogą określamy tę ilość w produktach deelektronizacji fosforu.

W trzeciej porcji strącaliśmy $H_4P_2O_6$ (wobec dodanego nadmiaru kwasu fosforowego lub mrówkowego) w postaci podfosforanu srebrowego— $Ag_4P_2O_6$. Odczynnik $AgNO_3$; w tych warunkach nie grozi strącenie ani fosforynu, ani fosforanu.

W czwartej porcji po utlenieniu jej kw. azotowym oznaczaliśmy zwykłym sposobem w postaci $Mg_2P_2O_7$ całą ilość fosforu, który uległ deelektronizacji. Po odjęciu ilości fosforu, który przypadł na H_3PO_2 (P^{+1}), na H_3PO_3 (P^{+3}) i na $H_4P_2O_6$ (P^{+4}), co zostało oznaczone już poprzednio, reszta określała ilość w produktach deelektronizacji, przypadającą na kw. fosforowy.

Zużyty na utlenienie (deelektronizację) fosforu tlen z powietrza oznaczaliśmy, analizując w aparacie Orsata gaz, wypływający z przyrządu, a chwytany przez aspirator, umieszczony po płuczkach. Przy tym zawartość objętościową tlenu w powietrzu przyjmowaliśmy (okrągłą liczbą) na 21%.

BIBLIOTEKA POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

Poniższa tablica przedstawia wyniki dokonanych doświadczeń.
The following table shows experimental results.

Doświadczenie Experiment	I		II	
Ilość fosforu na początku doświadczenia Mass of phosphorus at the beginning of oxidation	220 g	28,22	275 g	23,31
Ilość fosforu na końcu doświadczenia Mass of phoshporus at the end of oxidation	191,78 (87%)		251,69 (91,5%)	
Objętość roztworu produktów cm^3 Volume of liquid products cm^3	1150		1400	
Trwanie reakcji h Time of reaction h	156 (6,5 d)		135 (5,5 d)	
Przepuszczono powietrza l. Total air volume in litres	138		101	
Przeciętna prędkość przepływu powietrza $\frac{l}{h}$ Average air flow	0,9		0,75	
Zużycie tlenu z powietrza Oxygen consumption (from air)	~ 46%		~ 49%	
W produktach otrzymano fosforu w g Mass of phosphorus in the products				
w H_3PO_2	0,26 (0,9 % P^{I})		0,33 (1,41% P^{I})	
H_3PO_3	4,17 (14,6 % P^{III})		4,99 (21,41% P^{III})	
$H_4(O_3P—PO_3)$	2,22 (7,86% P^{IV})		1,30 (5,58% P^{IV})	
in H_3PO_4	21,57 (76,63% P^{V})		16,69 (71,60% P^{V})	
	28,22 g		23,31 g	

Z tablicy powyższej widać, że ilość fosforu, który poddawał się wogóle utlenieniu, jest niewielka, odpowiednio do tego, że czas trwania reackji był stosowany tym razem krótszy, aniżeli w podanych na wstępie próbach. Natomiast % P^{-4} (kw. podfosforowego) w produktach deelektronizacji (utle-

nienia) wypadł mniej więcej taki sam, jak tam ($\sim 7\%$). Ciekawe, że w tempie powolnym przepływu przez przyrząd powietrza, bo wynoszącym przeciętnie 0,8 l/h, tlenu z wilgotnego powietrza zużywa się tylko około 50%. Również ciekawe jest i to, że przy pokaźnym stężeniu $[H^+]$ w mieszaninie kwasów na powierzchni fosforu kwas podfosforawy — H_3PO_2 deelektronizował się dalej dość powoli, że mógł być w produktach w niewielkiej ilości ($\sim 1\%$ P^{+1}) uchwycony.

Powolność utlenienia białego fosforu pochodziła głównie z powolności dyfuzji tlenu do fosforu zestalonego i z niewielkiej jego powierzchni. Dlatego utlenienie białego fosforu nie było dalej kontynuowane, ale przeniesione na doskonale dający się proszkować fosfór czerwony [1]).

Wyjaśnienie przebiegu reakcji podczas utleniania fosforu białego i fosforu czerwonego będzie podane w osobnym artykule, po dokonaniu badań uzupełniających.

Warszawa, Politechnika
Zakład Chemii Nieorganicznej

Summary

Into a 3 l-cylindrical vessel containing almost 1,5 l. of a 25% solution of CH_3COONa — air was introduced through a tube at the bottom. Its flow was measured by means of a flowmeter or an anemometer. Through an other tube air was drawn out with a vacuum pump. Oxygen consumption (for phosphorus oxidation) was determined with the Orsat equipment. Before oxidation white phosphorus was melted in flat, small vessels. After its solidification, the vessels were put in a vertical position on a perforated porcelain plater. The plate was hanged above the liquid surface, on a glass rod, fastened with a rubber cork in the opening at the top of the cylindrical vessel. Them through this equipment (containing white phosphorus above the liquid) moist air was blown for several days. Liquid oxidation products (saturated colution of H_3PO_2, H_3PO_3, $H_4P_2O_6$, H_3PO_4) dissolved in the acetate solution. H_3PO_2, H_3PO_3 were determined by jodometric titration. $H_4P_2O_6$ as $Ag_4P_2O_6$.

The table on page 17, shows time of reaction, oxygen consumption and quantity of acid products.

PRZYPISY

1) Salzer, Vanino, Präparative Chemie, **1**, 196 (1925); 2) Bansa, Vanino, Präparative Chemie, **1**, 198 (1925); 3) Carnec i Cavalier. Bull. Soc. Chem de France [4] **5**, 1058 (1909); 4) Gmelin, Handb. d. anorg. Ch. **8**, 890 (1927); 5) Z. Wolf i W. Jung, Z. anorg. allg. Ch. **201**, 347 (1931); 6) T. Miłobędzki, J. H. Kolitowska i Z. Berkan. Roczniki Chem. **17**, 620 (1937). C. A. **1938**, 3717.

LUCJAN CZERSKI

BADANIA NAD UTLENIENIEM MIEDZI W WYSOKIEJ TEMPERATURZE W POWIETRZU

L'ÉTUDE D'OXYDATION DU CUIVRE PAR L'AIR AUX TEMPÉRATURES ÉLEVÉES

(Otrzymano dn. 9. XII. 47)

W toku badań nad tlenkiem miedziawym otrzymanym w 950° pod ciśnieniem 20 torrów tlenu [1]), przekonałem się, iż wbrew przewidywaniom C. W a g n e r a [2]) zawiera on nadwyżkę miedzi ponad stosunek stechiometryczny wynoszącą około 0,035%. Badając tlenek miedziawy powstały w tejże temperaturze pod cienką pokrywą CuO, przy utlenianiu miedzi w powietrzu — stwierdziłem w nim jeszcze większą nadwyżkę. Ponieważ w obu wypadkach około 88% miedzi ze rdzenia metalicznego dyfunduje poprzez tlenek miedziawy ku powierzchni zewnętrznej i ulega tam utlenieniu, można było przypuszczać, że ta właśnie nadwyżka znajduje się w ruchu ku powierzchni.

Opisana w poprzedniej publikacji [1]) metoda oznaczania miedzi w tlenku, jest wystarczająco dokładna, aby w wypadku dyfuzji miedzi ze rdzenia za pośrednictwem tej nadwyżki, móc stwierdzić gradient jej zmian w warstwie tlenku i tym samym znaleźć pierwszy doświadczalny dowód jego istnienia.

W tym celu utleniałem w pionowym piecu rurowym płytki miedzi 99,994 procentowej, grubości 3 mm, zawieszone na długim drucie na ramieniu wagi kontrolującej postęp utelnienia. Różnic wyraźnych w zawartości miedzi w Cu_2O otrzymanym w powietrzu osuszonym i wilgotnym nie dostrzegłem. Otrzymane płytki tlenku składały się ze zwartej, o szklistym, muszlowym przełomie-warstwy Cu_2O, pokrytej cienką warstwą CuO. Z tak otrzymanych płytek tlenku, przez szlifowanie uzyskiwałem płyki tlenku narosłego na jednej że stron rdzenia, jednocześnie uwalniałem je od cienkiej warstewki CuO. W dalszym szlifowaniu, ścieniając stopniowo uzyskany preparat, uzyskiwałem możność analizowania poszczególnych warstw Cu_2O w pierwotnie grubej płytce tlenku.

W przeciwieństwie do tlenku otrzymanego pod małym ciśnieniem tlenu, a zatem nie pod pokrywą CuO, nadwyżka miedzi wykazała znaczną stosunkowo chwiejność.

Ilustruje to **preparat 31.**

Utlenienie prowadzono w temperaturze 950°, aż do zaniku rdzenia, a potem dalej jeszcze ogrzewano, nie obniżając temperatury przez 40 godzin. Grubość płytek

tlenku narosłego po każdej stronie rdzenia ($CuO + Cu_2O$) wynosiła 2,2 mm. Na jednej z tych płytek, przez zdjęcie warstwy zewnętrznej zawierającej cały CuO, a potem po zeszlifowaniu części bezpośrednio pod nim zalegającego Cu_2O, uzyskano płytkę dordzeniowej (wewnętrznej) warstwy Cu_2O.

Warstwa grubości mm	zawierała % Cu
1,6	88,89
1,3	88,96 ± 0,02
1,3	88,89
1,3	89,02

Podobnie spreparowano zewnętrzną część płytki bez CuO, lecz blisko niego zalegającą.

Warstwa grubości mm	zawierała % Cu
1,3	88,96
0,9	88,97 ± 0,02
0,9	89,10

Środkowa część płytki otrzymana przez zdjęcie zewnętrznej warstwy grubości 0,65 mm i przyrdzeniowej 0,25 mm.

Warstwa grubości mm	zawierała % Cu
1,3	89,07
1,3	89,05 ± 0,02
1,3	88,98
1,3	89,04

Preparat 32.

Otrzymano przez utlenienie w 950° aż do początku zaniku rdzenia.

Grubość warstwy tlenku 2,05 mm. Ze strony przyrdzeniowej zeszlifowano 0,1 mm. Bezpośrednio nad nią zalegającą warstwę wewnętrzną analizowano:

Warstwa grubości mm	zawierała % Cu
0,7 — 0,75	88,99
0,65	88,98 ± 0,02
0,65	89,15

Warstwa zewnętrzna, bliska CuO.

Warstwa grubości mm	zawierała % Cu
0,7 — 0,75	88,98 ± 0·02
0,7 — 0,75	88,91
0,6	89,05

Preparat 34.

Utlenienie w 950° aż do ścienienia rdzenia do grubości 0,8 mm.

Grubość tlenku po usunięciu rdzenia i warstewki CuO wynosiła 1,75 mm.

Warstwa wewnętrzna, bliska rdzenia.

Warstwa grubości mm	zawierała % Cu
0,7	89,01 ± 0,02
0,7	89,02
0,7 wraz z warstwą stykającą się ze rdzeniem	89,04

Warstwa zewnętrzna, blisko CuO.

Warstwa grubości mm	zawierała % Cu
0,8	89,02 ± 0·02
0,8	89,01
0,7	89,01

Zawartość teoretyczna odpowiadająca Cu_2O wynosi 88,822% (dla Cu = 63,57). Nadwyżka w moich preparatach wynosi zatem od 0,07 do 33%, średnio pozostaje w pobliżu 0,18% i jest pięciokrotnie większą jak w tlenku otrzymanym bez udziału CuO (0,035%).

K. W. Frölich[3]) cytuje podobne mojemu badanie tlenku miedziawego otrzymanego w powietrzu w 900° z płytki miedzi 6 mm grubej, wygrzanej po zaniku rdzenia w tejże temperaturze przez 70 godzin. Zbadał on 6 warstw i stwierdził w nich nieregularnie rozmieszczone nadwyżki miedzi dochodzące do 0,49%.

Znaczne różnice w wielkości nadwyżki stwierdzone w jednym i tym samym preparacie uniemożliwiają ustalenie, nawet istnienia gradientu, ani

jego zmian w kierunku od rdzenia ku powierzchni tlenku. Nawet sama różnica nadwyżek między warstwą zewnętrzną a przyrdzeniową jest wątpliwa, co uwidocznia poniższe zestawienie.

Preparat	Średni % Cu w warstwie	
	wewnętrznej	zewnętrznej
31	88,94	89,01
32	89,04	88,98
34	89,02	89,01

O ile nadwyżka bierze udział w dyfuzji miedzi od rdzenia ku powierzchni zewnętrznej, wtedy należało by oczekiwać większej nadwyżki przy rdzeniu, jak przy powierzchni, w której nadwyżka ta ulegałaby utlenieniu. W tym wypadku, po utlenieniu rdzenia, nadwyżka powinna by stopniowo zanikać. Tymczasem nie uległa ona wogóle jakiejś zasadniczej zmianie w preparacie 31, ogrzewanym długo po zaniku rdzenia, w porównaniu z dwoma innymi preparatami, które zachowały rdzeń do końca doświadczenia. Fakt ten, jak również stwierdzenie znacznie mniejszej nadwyżki w tlenku powstającym bez udziału CuO [1]), wskazuje, że nadwyżka nie stanowi ruchliwej składowej w sieci Cu_2O i prawdopodobnie nie bierze wcale udziału w dyfuzji miedzi od rdzenia ku powierzchni. Jej silnie zaznaczająca się zmienność nasuwa przypuszczenie, że jest ona topochemicznej natury, pozostającej w zależności od struktury kryształów CuO, stanowiących cienką, ale bardzo zwartą pokrywę na Cu_2O, a która pośredniczy w procesie utlenienia, jak to dalej omówię.

Nieruchliwość miedzi stanowiącej nadwyżkę może wskazywać, że składa się ona z innych elementów jak miedź prawidłowej sieci Cu_2O. Jeśli ta ostatnia składa się jak twierdzi C. W a g n e r z jonów, to być może, że nadwyżkę stanowią atomy Cu z bardzo stabilnym poziomem energietycznym elektronu pierwszej wartościowości. Gdyby nadwyżka składała się z jonów, to równoważące je elektrony musiały by prawdopodobnie rozmieszczać się w tlenkowych (anionowych) lukach sieciowych i mogły by brać udział w przewodnictwie elektrycznym („elektronowym") tlenku. Przewodnictwo takie według teorii W a g n e r a, musiało by maleć ze wzrostem stężenia tlenu otaczającego kryształ, tymczasem w wypadku Cu_2O, jak świadczą badania tego uczonego dzieje się wręcz odwrotnie [2]). W każdym razie, powstanie nadwyżki nie jest związane z procesem zachodzącym na granicy rdzenia i tlenku, na co wskazuje znaczny wzrost nadwyżki przy utlenieniu pod pokrywą CuO. Gdyby było odwrotnie, warstwy przyrdzeniowe, a więc najstarsze, mogły by gromadzić skutki nieprawidłowych procesów (np. topochemicznej natury), ale nadwyżka nie

wykazuje w wypadku utlenienia bez udziału CuO — jakiegoś przyrdzeniowego zagęszczenia [1]). Usterki sieciowe odpowiadające nadwyżce powstają więc w toku nadbudowy sieci Cu_2O, zachodzącej na jej zewnętrznej powierzchni i są zależne od tego czy utlenienie przebiega z udziałem, czy bez udziału CuO.

Ponieważ szybkość utlenienia miedzi maleje dopiero przy bardzo małych ciśnieniach tlenu [2]), jest ona zatem normowana jedynie szybkością dyfuzji miedzi od rdzenia ku powierzchni zewnętrznej. Ta zaś nie ulega poważniejszej zmianie przy przejściu od utlenienia bez pokrywy CuO do utlenienia pod tą pokrywą, pomimo towarzyszącego takiej zmianie wzrostu nadwyżki miedzi. I to świadczy zatem, że nadwyżka nie bierze udziału w dyfuzji miedzi i jest wyrazem jakiejś nieprawidłowości w strukturze sieci Cu_2O.

W ten sposób dało by się pogodzić moje doświadczenia z poglądami tak autorytatywnego eksperymentatora i teoretyka jak C. W a g n e r, który na podstawie swych badań nad przewodnictwem elektrycznym Cu_2O przewiduje w nim nadwyżkę tlenu [3]).

Niedobór tlenu odpowiadający nadwyżce miedzi, dochodzący aż do 0,33% w moich pomiarach, a do 0,49% w oznaczeniach Frölicha, wobec zawartości teoretycznej tlenu 11,18%, wskazuje, że ilość jonów miedziawych lub atomów miedzi nieposiadających swych równoważników tlenkowych, w niektórych miejscach tlenku tworzącego się przy udziale CuO przekracza 4%, a w tlenku powstającym bez pośrednictwa CuO — dochodzi do 0,5%.

W związku z tym badałem procesy zachodzące w CuO przy utlenieniu miedzi w powietrzu. Utlenienie przebiega inaczej w temperaturach poniżej 700° jak w wyższych. W pierwszym wypadku otrzymuje się na Cu_2O tlenek miedziowy o głębokiej, aksamitnej czerni. Składa się on z bardzo cienkiej warstwy zwartego CuO o powierzchni połyskliwej, wykazującej pod mikroskopem niewielką ziarnistość, lecz bez szczelin i porów. Nie różniłaby się ona od powierzchni CuO tworzącej się w temperaturach wyższych, gdyby nie była pokryta bardzo gęstym porostem pryzmatycznych kryształków, zwężających się iglasto ku wierzchołkowi, gęściej skupionych na mikrowypukłościach ziarniny. Wszystkie kryształki są skierowane prostopadle do pierwotnej powierzchni miedzi macierzystej, co nadaje całości ową charakterystyczną matową czerń. Kryształy te nie są łamliwe i przy potarciu układają się na zwartym podłożu, zlewając się z nim w jedną całość tak, że nie można ich z niego zetrzeć. Gdy jeszcze stoją, można je ostrą igłą zdrapać, a po zwilżeniu wodą lub lepiej balsamem kanadyjskim, dają się rozdzielić na szkle mikroskopowym na poszczególne kryształki. U podstawy, kryształki są czasem zrośnięte ścianami słupa. Dają one silne refleksy przy oświetleniu prostopadłym do ich długości. Długość

kryształków po utlenieniu miedzi w 650° przez 44 godziny wynosi od 0,085 do 0,110 mm, średnica około 0,01 mm. W 600° po dłuższym utlenieniu naliczyłem około 1000 słupków na mm^2. Im wyższa temperatura utlenienia, tym rzadszy staje się porost ustępując miejsca ziarninie. Na krawędziach płytki, gdzie powstają zaokrąglone powierzchnie ziarniny nierównoległe do pierwotnej płaszczyzny metalu, — porost się nie tworzy. Tak samo, wpływa mechaniczne uszkodzenie tlenku stanowiącego podłoże porostu. Podniesienie temperatury powyżej 700° powoduje stopniowy zanik już wytworzonego poprzednio porostu na rzecz zwartej połyskliwej ziarniny, która po zaniku pod nią rdzenia szybko przyjmuje makrokrystaliczną strukturę, zarysowującą wyraźnie na powierzchni tlenku granice zanikającego rdzenia. Interesujące jest powstawanie porostu przy utlenieniu miedzi w 100° w alkalicznym 1% nadsiarczanie amonu (5% NaOH).

Obserwacje J. S. Dunna [4]) i Krupkowskiego [5]) wskazują, że energia aktywacji utlenienia miedzi wzrasta ze wzrostem temperatury szczególnie w pobliżu 670° i Dunn przypisuje to powstawaniu dwu postaci tlenku, jednej bardziej przenikliwej dla tlenu i drugiej mniej przenikliwej. Badania rentgnenograficzne i elektronowe, jak się zdaje nie potwierdzają przypuszczeń Dunn·a, natomiast opisana przeze mnie forma słupkowa CuO jest prawdopodobnie przyczyną tego zjawiska.

Ponieważ wszystkie spostrzeżenia co do orientacji kryształów Cu_2O na powierzchni utlenianej miedzi już od temperatury 20° wzwyż wskazują, że nie tylko powierzchnie monokryształów metalu, lecz przede wszystkim jego powierzchnia jako całość, uzyskana przy obróbce mechanicznej, nadaje orientację powstającym na niej kryształom miedzi, układającym się płaszczyzną (111) lub (110) równolegle do powierzchni wystawionej na działanie tlenu, — można uważać porost słupków CuO, prostopadłych do pierwotnej powierzchni metalu, za twór z tego uporządkowanego podłoża wyrastający [6]).

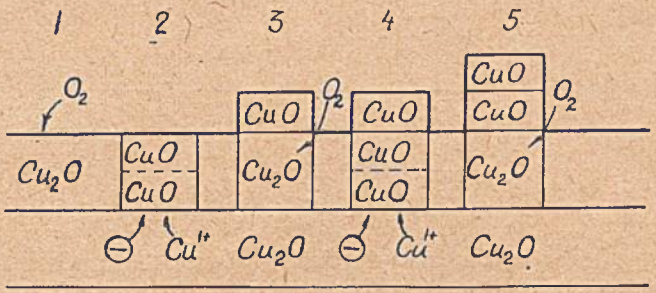
Możliwe, że tlenek miedziawy, zaczynając narastać na miedzi posiadającej swą submikroskopową i niezależną od niej mikroskopową strukturę mozaikową [7]), posiada również ślady tej struktury, zapoczątkowujące narastanie słupków CuO.

Sam wzrost słupka można przypisać zmianom objętości przy przejściu CuO w Cu_2O. Objętość gramcząsteczki CuO wynosi 12,33 cm^3, Cu_2O— 23,40 cm^3. Przy wtargnięciu tlenu w sieć Cu_2O objętość wzrośnie o 4,5%, przy wejściu miedzi w CuO objętość wzrasta o 91%.

Wobec wybitnie trwałej więzi słupka z jego warstwą macierzystą można przypuszczać, że podstawa słupka ulega rytmicznym procesom utlenienia i redukcji, w których wszystkie elementy sieciowe leżące na płaszczyźnie prostopadłej do kierunku wzrostu słupka ulegają jednocześnie przegrupowaniom odpowiadającym tym przemianom. Każde przegrupo-

wanie musiałby poprzedzać okres opóźnienia, analogiczny do tych, który poprzedza pojawienie się nowej fazy w układach metatrwałych.

W myśl powyższego, powstanie słupka prawdopodobnie poprzedza adsorbcja tlenu na powierzchni Cu_2O. Korzystne ustosunkowanie przestrzenne zaadsorbowanego tlenu do Cu_2O na pewnym bardzo małym odcinku powierzchni odpowiadającym ostrzu szczytowemu słupka, umożliwia atomom tlenu przyjęcie elektronów z Cu_2O, i jednoczesne przegrupowanie przy czym z jednego elementu sieciowego Cu_2O powstają dwa elementy CuO położone jeden nad drugim, a objętość nieznacznie przy tym wzrasta. W następnym procesie redukcji tylko dolny element przyjmuje z Cu_2O jon miedziawy i elektron, ale tej przemianie towarzyszy znaczny wzrost objętości i element CuO położony bliżej powierzchni tlenku zostaje tym wyniesiony nad powierzchnię tlenku, po czym cykl się powtarza (rys. 1). Rozszerzanie się podstawy słupka w miarę wzrostu, jak i zrastanie się słupków u podstawy świadczą, że w przegrupowanie zachodzące na podstawie zostają wciągnięte i elementy sieciowe sąsiadujące z podstawą słupka.



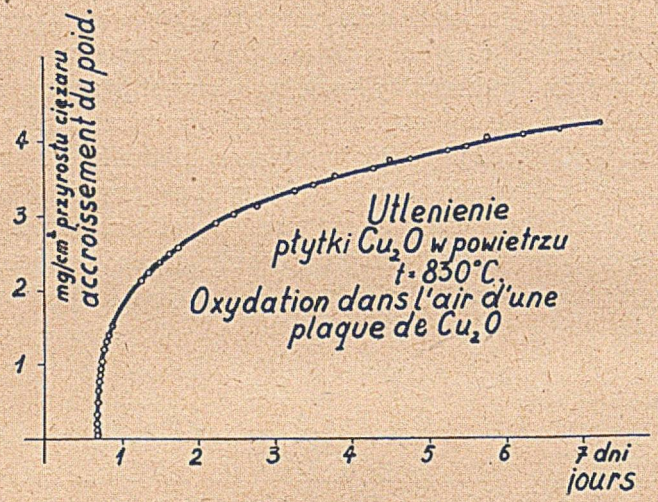
Rys. 1.

Wzrost temperatury, nasilając dyfuzję miedzi, a tym samym i redukcję CuO, jednocześnie zaburza procesy adsorbcyjno-powierzchniowe, co prowadzi do zaniku formy słupkowej, dając tym przewagę powstawaniu postaci zwartej CuO zalegającej jednolitą warstewką na Cu_2O, nie wykazującym pod mikroskopem żadnych infiltracyj szczelinowych CuO.

Warstwa CuO jest bardzo nieprzenikliwa dla tlenu (rys. 2) i zalega cienką warstwą na Cu_2O. Na milimetrowym Cu_2O jest zaledwie około 0,01 mm CuO, jeśli rdzeń metaliczny zasila tlenek miedzią.

Wykres wiązania tlenu przez płytkę Cu_2O w temperaturze 850° (rys. 2), wskazuje na bardzo szybki zanik przenikliwości tlenu przez pogrubiającą się warstwę CuO i znacznie szybsze zahamowanie utlenienia, jak to ma właśnie miejsce w przypadku utlenienia miedzi. Tymczasem nasuwa się tu na myśl analogia formalna tego utlenienia z utlenieniem metalu, na którym narasta warstwa tlenku. Założenia teoretyków dyfuzji, inter-

pretujących znany wzór paraboliczny narastania tlenku na metalu (kwadrat ilości tlenku proporcjonalny do czasu utleniania), przyjmuje istnienie w tlenku wyrównanego gradientu stężeń elementów dyfundujących, rozciągającego się prostopadle do powierzchni tlenku. Drugim założeniem jest wielka szybkość procesów chemicznych na granicach faz w stosunku do szybkości dyfuzji poprzez tlenek. Z obu założeń wynika jednaka war-



Rys. 2.

tość liczbowa gradientu dla całej miąższości tlenku i to odwrotnie proporcjonalna do grubości tlenku [7]). Ponieważ początek krzywej wiązania tlenu wskazuje na bardzo szybkie utlenianie się Cu_2O, co odpowiada drugiemu założeniu, pozostaje ewentualność niewyrównania gradientu stężeń tlenu w CuO lub silne obniżenie jego zdolności reagowania z jonami Cu pod pogrubioną warstwą CuO. I jedno i drugie przypuszczenie jest trudne do uzasadnienia i interpretacja cech tego utlenienia wymaga badań uzupełniających.

STRESZCZENIE

Utleniałem w powietrzu płytki miedzi 99,99%.

1. Otrzymany tlenek miedziawy zawiera zmienną nadwyżkę miedzi ponad stosunek teoretyczny dla Cu_2O, wynoszącą od 0,07 do 0,33%, średnio 0,18%, stwierdzoną w 23 analizach. Dla tlenku, otrzymanego pod niskim ciśnieniem tlenu bez udziału CuO, nadwyżka średnia wynosi 0,035% [1]). Nadwyżka zaprzecza, jak się zdaje tylko pozornie, przewidywaniom C. Wagnera [2]).

2. Nadwyżka ta nie ulega utlenieniu po zaniku rdzenia metalicznego, co wskazuje, że nie bierze ona udziału w dyfuzji miedzi od rdzenia ku CuO pokrywającemu Cu_2O i zachowuje się jak obcy element w sieci Cu_2O.
3. Nadwyżka ta odpowiada brakowi równoważników tlenkowych dla jonów czy atomów miedzi, dochodzącemu do 4%.
4. Śledząc tworzenie się pokrywy CuO na Cu_2O, stwierdziłem w temperaturach poniżej 700° powstawanie na zewnętrznej stronie warstwy CuO gęstego porostu słupkowatych kryształków CuO, prostopadłych do pierwotnej powierzchni miedzi. Powstawanie ich pozostaje w związku z redukcją CuO miedzią dyfundującą poprzez Cu_2O. Schemat redukcji — prowadzący do powstania słupków — podaję.
5. Podaję krzywą utlenienia Cu_2O powietrzem w 850°, potwierdzającą bardzo małą przenikliwość CuO dla tlenu, szczególnie w nieco grubszych warstwach.

Badania powyższe wykonałem w czasie od 1937 do 1939 w Zakładzie Chemii Ogólnej Akademii Górniczej.

P. Prof. Dr Wilhelmowi Staronce składam serdeczne podziękowanie za nigdy niezawodzącą przyjazną życzliwość, której zawdzięczam liczne ułatwienia w pracy.

Równie serdecznie dziękuję P. Prof. Dr Tadeuszowi Iłobędzkiemu, za zainteresowanie się mą pracą i bardzo ciekawe dyskusje na tematy w niej poruszone.

Résumé

Cu_2O obtenu par l'oxydation du cuivre dans l'air à 950° C, présente par rapport à la formule stéchiométrique un excès variable du cuivre de 0,07 jusqu'a a 0,35%, constaté dans 23 analyses précises. L'excès ne participe pas dans la diffusion du cuivre à travers la couche de Cu_2O pour des raisons qui suivent:

1. L'excès du cuivre est irregulièrement dispersé dans la couche d'oxyde. Les couches voisines du cuivre du noyau métallique et les couches limitrophes de CuO ont en moyenne le même surplus.
2. L'excès du cuivre ne s'oxyde pas après la disparition du noyau métallique, — même étant longtemps maintenu en température élevée (40 heures à 950).

3. Le Cu_2O obtenu par l'oxydation du cuivre sous la pression d'oxygène de 20 mm Hg, c'est à dire en l'absence d'une couche intermédiaire de CuO, présente un excès du cuivre considerablement plus petit (en moyenne 0,035%). Malgré cela la vitesse d'oxydation reste la même que dans l'air.

Il semble problable, que cet excès est dû à une réaction topochimique à la surface limitrophe Cu_2O/CuO. L'oxydation du cuivre à l'air libre a lieu à cette surface grace à une oxydation du Cu_2O par l'oxygène diffusant à travers la couche de CuO, suivie d'une réduction consecutive du CuO en Cu_2O, opérée par les atomes du cuivre, ou plutot, selon C. W a g n e r par les ions et les électrons diffusant à travers la couche de Cu_2O [2]).

Ce modèle de la réaction se trouve confirmé par une forme morphologique de CuO constatée dans les oxydations du cuivre aux températures de 500 à 700°. Il se forme alors sur une mince surface cryptocristalline et unie de CuO, une agglomération tres dense de cristaux de CuO allongés en forme prismatique. On obtient la même forme en oxydant le cuivre dans une solution alcaline de persulfate d'ammonium bouillante. Dans les oxydations aux températures dépassant 700° la forme prismatique devient de plus en plus clairsemée et disparait complètement vers 850°.

L'accroissement des prismes s'explique par une suite d'oxydations et de réductions périodiques dans la couche limitrophe Cu_2O/CuO (fig. 1).

La forme compacte de CuO ne présente qu'une perméabilité à l'oxygène fort restreinte (fig. 2).

PRZYPISY

1) L. C z e r s k i, Roczniki Chem. **22**, 83 (1948); 2) H. D ü n w a l d n. C. W a g n e r, Z. physik. Chem. B **17**, 467 (1932); C. W a g n e r. Z. physik. Chem. B. **22**, 181, B. **22**, 212 (1933); Physikal. Z. B. **32** 641 (1932); 3) J. A. A. L e r o u x u. K. W. F r ö l i c h, Z. Metallkunde B **23**, 250 (1931); K. W. F r ö l i c h, Z. Metallkunde B **28**, 368 (1936); 4) J. S. D u n n, Proc. Roy. Soc. A. **111**, 203 (1926); 5) A. K r u p k o w s k i i J. J a n c z u r o w s k i, Congrès Intern. des Mines, de la Métallurgie et de la Géologie appliquée. Paris 1935; 6) M. C o o k, T. L l. R i c h a r d s. J. Inst. Metals, **67**, 203 (1941); J. H. U s m a n n, Philos. Mag. J. Sci, **32**, 89 (1941); P. A. - T h i e s e n n. H. S c h ü t z a, Z. anorg. allg. Chem. **233**, 35, (1937); G. D. P r e s t o n, L. L. B i r k u m s h a w, Phil. Mag. (7) **20**, 706 (1935); 7) L. G r a f, Z. Physik. **121**, 73, (1943); 8) W. J o s t, Diffusion u. chemische. Reaktion in festen Stoffen. 27—35. Steinkopff 1937.

FRANCISZEK NOWOTNY

KWAS FOSFOROWY W SKROBI

I. Kwas fosforowy w skrobi z ziemniaków o rozmaitym nawożeniu fosforowym.

Acide phosphorique dans l'amidon des pommes de terre à différents dosages d'engrais phosphoriques.

(Otrzymano dn. 9. XII. 47)

Z biochemicznych przemian węglowodanów odbywających się w świecie roślinnym i zwierzęcym oraz w wielu procesach technologicznych wiemy jak ważną rolę odgrywa kwas fosforowy. Wystarczy wspomnieć udział estrów tego kwasu w procesach np. fermentacji alkoholowej i mlekowej. Jak bardzo centralny punkt zajmuje w tych sprawach kwas fosforowy, wynika dalej z tego, że enzymatyczna synteza skrobi [1]) wychodzi z produktu początkowego, którym jest ester Cori czyli fosforowy ester glukozy. Jednak nie tylko w badaniach teoretycznych, lecz również w praktyce i technice mamy z nim wiele do czynienia. Skrobię bowiem oceniamy w praktyce między innymi według jej wartości klejowej, a ta względnie wiskoza jej kleików jest według dotychczas przyjętych zapatrywań (głównie według M. S a m e c a) [2]) zależna wprost od ilości kwasu fosforowego, a tym samym od ilości amylopektyny. Jednakże sprawa tego kwasu w skrobi nie jest dotąd tak wyświetlona jak w procesach wyżej wymienionych. Problem ten jak wiele innych tematów z dziedziny skrobi napotyka stale na poważne trudności w badaniach, których wyrazem są niejednokrotnie zdarzające się sprzeczności pomiędzy badaczami, nie tylko w teoretycznych opracowaniach doświadczalnych wyników, ale również w rozbieżności samych liczb doświadczalnych. Przykładem takiego faktu odnośnie do sprawy kwasu fosforowego w skrobi i jego dla niej znaczenia jest praca J. J a n i c k i e g o [3]), której wyniki nie są zgodne z powyżej podanymi poglądami M. S a m e c a. W przeciwieństwie bowiem do nich J. J a n i c k i nie znajduje pomiędzy tymi wielkościami żadnej zależności.

Wydaje się wysoce prawdopodobne, że tak w tym wypadku, jak zapewne i w wielu innych, gdzie różnice takie występują, zachodzi możliwość pewnych różnic już w materiale wyjściowym, którym badacze się w eksperymentach swych posługują, a więc w samej skrobi. Jej pochodzenie, na które składa się przecież wiele czynników jak np. odmiana ziemniaków, warunki glebowe, uprawa, klimat, długość okresu wegetacyjnego, nawożenie, przechowywanie, dalej sposób jej otrzymania czy to w labora-

torium, czy w fabryce, następnie jej wiek od chwili otrzymania, a w końcu i sposób bezpośredniego przygotowania roztworów do doświadczeń — to wszystko stanowi okoliczności, których wpływ na istotę skrobi i szczegółowe jej własności nie da się zaprzeczyć. O ile jednak znaczenie tego ostatniego czynnika jest w pracach odnośnych wyraźnie i jasno uznawane, a przez to samo dokładnie opisywane tak, by do reprodukcji doświadczeń się nadawały, to czynniki poprzednio wymienione znajdują o wiele mniej uwzględnienia.

W pracy J. Janickiego spotykamy np. po raz pierwszy uwzględnienie pod tym względem zaznaczenia wpływu pochodzenia skrobi z różnych ziemniaków, dalej uwzględnienia wieku badanych skrobi liczonej od chwili otrzymania jej w stanie suchym, jak również wzięcie w rachubę wielkości gałeczek skrobiowych — co zresztą i inni przed nim badacze [4]) mieli na uwadze: M. Samec uwzględnia warunki laboratoryjnego otrzymania skrobi z ziemniaków przez stosowanie wody destylowanej do tego celu, począwszy od mycia ziemniaków itp.

Pionierską pod tym względem pracą zwracającą uwagę na największą ilość możliwych tutaj a wyżej wymienionych czynników, działających — co prawda tylko na jedną właściwość skrobi, a mianowicie na lepkość jej kleiku, a raczej na jej wartość klejową — jest praca H. Niewiadomskiego [5]). Zaznaczone jest bowiem w niej działanie wpływów ze wszystkich powyżej wymienionych grup, jakie tu uwzględnićby należało.

W sprawie kwasu fosforowego, można było postawić przypuszczenie, iż nawożenie fosforowe ziemniaków może mieć dla zagadnienia kwasu fosforowego w skrobi z tych ziemniaków otrzymanej, specjalne znaczenie, którego ważność wynika z przytoczonych powyżej uwag. Z tego przypuszczenia wychodząc, postanowiłem zbadać odnośny wpływ przy wyrównaniu możliwie jak największej liczby pozostałych czynników, a szczególnie uprawy i zbioru, przechowania, sposobu otrzymania skrobi, jej wieku, oraz naturalnie przygotowania badanych kleików.

Część doświadczalna.

Uprawa, nawożenie i zbiór ziemniaków.

Doświadczenie poletkowe przeprowadzono w roku 1938 w Dublanach na szarej glince nalösowej o składzie chemicznym jak podaje tablica I.

Poletka o wielkości 5 × 8 m, na których w roku 1936 uprawiono owies a w roku 1937 żyto bez nawożenia, miały przed zasadzeniem ziemniaków następującą uprawę mechaniczną: najpierw w jesieni 1937 roku 16—17/VII podorywka, 18/VIII bronowanie, 13/XI druga podorywka, a 16/XI orka zimowa. W roku 1938 na wiosnę poletka te w dalszym ciągu

przygotowywano pod uprawę ziemniaków jak następuje: 26/IV sprężynówka, 18/IV bronowanie i 11/V wysiew nawozów w ilości i rozplanowaniu jak podaje tablica 2 i 3.

Tablica 1.

Lp.	Składniki:	
1.	Balastu	87.00 %
2.	Próchnicy	2.20 %
3.	P_2O_5 ogólnego*)	0.057%
4.	P_2O_5 w kwasie cytrynowym	0.20 %%
6.	K_2O ogólnego	0.085%
6.	K_2O w kwasie cytrynowym	0.058%%
7.	N_2	0.15 %
8.	P_{II}	6.70

Tablica 2.

Rozplanowanie poletek

O	$K_2N_2P_2$	KNP_2	KN	KNP_3
50.3	91.5	80.0	65.0	74.5
KN	KNP_3	O	KNP	$K_2N_2P_2$
73.5	85.5	62.0	70.5	79.0
KNP	$K_2N_2P_2$	KN	KNP_2	O
77.0	86.5	75.0	75.5	57.5
KNP_2	O	KNP	KNP_3	KN
79.5	58.0	74.6	70.5	69,0
KNP_3	KN	KNP_2	$K_2N_2P_2$	KNP
81.0	79.0	81.0	83.0	76.0
$K_2N_2P_2$	KNP	KNP_3	O	KNP_2
87.6	78.0	78.5	44.0	73.7

Tablica 3.

Dawki poszczególnych składników nawożenia na 40 m^2.

N	— 0.16 kg N_2	(siarczan amonowy	21%-owy)
K	— 0.32 kg K_2O	(sól potasowa	16%-owa)
P	— 0.16 kg P_2O_5	(superfosfat	16%-owy)
P_2	— 0.48 kg „	(„	„)
P_3	— 0.96 kg „	(„	„)

W dniu 13/V zasadzono ziemniaki odmiany Parnasia w odległości 60/50 cm, poczem znów nastąpiła uprawa mechaniczna: 3/VI bronowanie,

*) z 20-%owego kwasu solnego

i grasowanie wschodów ziemniaków, 11/VI grasowanie konne i ręczne, 17/VI płużkowanie, 28/VI drugie płużkowanie, 1/VII wyrywanie chwastów i wreszcie 30/IX i 1/X kopanie i ważenie ziemniaków.

Powyższe doświadczenia poletkowe jak i analiza gleby (tablica 1) były wykonane w Zakładzie Chemii Rolniczej i Gleboznawstwa Wydziału Rolniczego Politechniki Lwowskiej przez inż. Adama Wondrausch a asystenta powyższego zakładu, pod bezpośrednim naukowym kierownictwem Prof. Dr A. Musierowicza — za co Im na tym miejscu pozwalam sobie złożyć serdeczne podziękowanie.

Z plonu każdego poletka o jednakowym nawożeniu wzięto średnią w ilości około 2 q i naznaczono następującymi numerami:

Nawożenie:	O	KN	KNP	KNP_2	KNP_3	$K_2N_2P_2$
Nr ziemniaków:	1	2	3	4	5	6

Ziemniaki oznaczone tymi numerami przechowywałem w zaciemnionym lokalu w temp. 10—15° C, w dniach 24—28/X zacząłem przerabiać na krochmal. Natomiast ziemniaki wyjściowe — sadzonkowe oznaczone nr 8 — zacząłem przerabiać wcześniej bo już w dniu 16/VI.

Przerób ziemniaków na skrobię.

Ziemniaki w ilości 50 kg (wzięto średnią z 2 q) dokładnie wymyte zwykłą wodą obierano i mielono na maszynce od mięsa (maszynka wewnątrz bielona). Tak uzyskaną miazgę zalewano wodą destylowaną w ilości około 85 l. i przelewano przez sito o średnicy oczek 1 m/m. Na drugi dzień przelewano znowu przez sita o średnicy oczek 0,5 m/m. Po odstaniu się osad bardzo zanieczyszczony oczyszczano przez dekantację, zalewając wodą destylowaną w ilości około 40 l. Nie chcąc wprowadzać tutaj obcych substancji, nie stosowano przy zalewaniu wodą żadnych antyseptyków — co zresztą nie było potrzebne, ponieważ codziennie (przez 11 dni) brudną wodę odlewano i osad zalewano świeżą porcją wody destylowanej. Czynności te absolutnie nie wpływały na zmianę stosunku dużych do małych ziarn skrobiowych, albowiem po 24 godzinach wszystkie ziarna skrobiowe opadały na dno naczynia —a przy tym przy zmianie wody pozostawiono część wody znajdującej się tuż nad powierzchnią osadu. W dwunastym dniu skrobię wirowano na wirówce, a w 14-ym rozkładano do suszenia (w płaskich miskach porcelanowych). Suszenie w temperaturze pokojowej tj. 18—19° C trwało 17—18 dni, poczem mielono w moździerzu i przechowywano w słoju z korkiem szklannym.

Dla orientacji czasu preparowania skrobi podaję kilka dat, a mianowicie: skrobię z ziemniaków nr 1, 2, 3, 4, 5, 6, rozłożono w dniach 7—11/XI, poczem w dniach 25—29/XI ukończono suszenie, czyli czas preparowania

wynosił dla wszystkich tych skrobi 31 dni. Czas preparowania natomiast skrobi z ziemniaków nr 0 wynosił podobnie, bo około 29 dni, a ukończono preparowanie dnia 15/VII.

W ten sposób otrzymaną skrobię, którą oznaczono numerami ziemniaków poddałem analizie. Analizę wykonałem w miesiącach maju i czerwcu 1939 r.

Analiza chemiczna skrobi.

Oznaczenie wody w skrobi przeprowadziłem przez suszenie 10—15 gr skrobi najpierw w temp. 50° C przez 5 godzin, później w temp. 105° C do stałej wagi (tablica 3).

Tablica 3.

Srobia nr	0	1	2	3	4	5	6
% wody	17.98	17.20	16.83	16.75	16.10	17.06	16.60

Oznaczenie P_2O_5 ogólnego. (Według przepisu podanego w pracy A. Tychowskiego [6]). 5 gr. substancji zalewałem w kolbie Kjeldahla 75 cm^3 kwasu azotowego (c. wł. 1.4) i ogrzewałem najpierw małym, później po ukończeniu reakcji egzotermicznej dużym płomieniem. Kiedy roztwór odparował się do około 20 cm^3 dodawałem dalej 30 cm^3 kwasu azotowego (c. wł. 1.4) i 1.3 cm^3 kwasu siarkowego (c. wł. 1.84) i ogrzewałem do zupełnego spalenia. Po odparowaniu do małej objętości około 5 cm^3 przenosiłem ilościowo do zlewki popłukując wodą destylowaną. W zlewce odparowywałem w dalszym ciągu na łaźni wodnej do jak najmniejszej objętości, dodawałem 25 cm^3 kwasu azotowego (c.wł. 1.2), uzupełniałem wodą destylowaną do 50 cm^3 i postępowałem w dalszym ciągu jak podaje metoda Lorenza w uzupełnieniu H. Neubaera i F. Luckera [7]). Oznaczenia wykonywałem w czterech lub pięciu powtórzeniach jak podaje tablica 4.

Tablica 4.

% P_2O_5 liczony na suchą substancję.

Nr oznaczenia:	Skroba nr:						
	0	1	2	3	4	5	6
1	0.1492	0.1460	0.1411	0.1374	0.1481	0.1604	0.1551
2	0.1491	0.1469	0.1423	0.1389	0.1473	0.1612	0.1559
3	0.1514	0.1574	0.1395	0.1363	0.1461	0.1590	0.1569
4	0.1494	0.1486	0.1412	0.1406	0.1475	0.1575	0.1575
5	—	—	0.1400	—	—	0.1598	0.1560
średnio:	0.1497	0.1472	0.1409	0.1384	0.1473	0.1596	0.1565

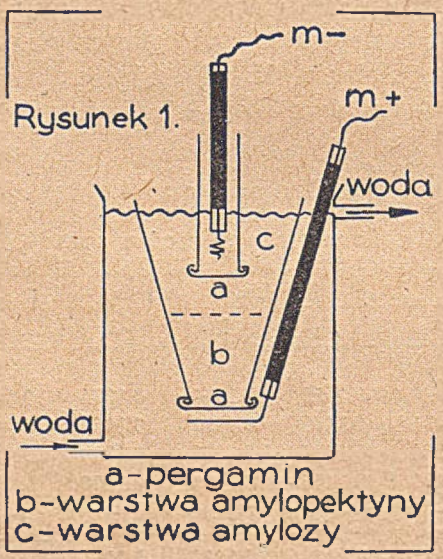
Tablica 5.

% amylopektyny liczony na suchą substancję.

Nr oznaczenia:	Skrobia nr:						
	0	1	2	3	4	5	6
1	83.05	81.83	85.34	84.06	83.27	83.67	82.14
2	83.43	81.44	86.31	84.02	83.98	83.64	81.92
3	83.09	80.82	85.94	84.01	83.21	83.61	82.35
4	82.71	81.45	86.75	—	83.75	83.95	—
5	83.36	—	—	—	—	—	—
średnio:	83.12	81.38	86.08	84.03	83.55	83.65	82.13

Oznaczenie amylopektyny i P_2O_5 niedializującego.

a) Przy oznaczaniu amylopektyny posługiwałem się metodą M. Sameca [8]) jak następuje: około 3.5 gr skrobi zalewałem w zlewce na 1000 cm^3 350 cm^3 wody destylowanej i ogrzewałem na łaźni wodnej wrzącej przez 5 minut, poczem przenosiłem na siatkę i utrzymywałem we wrzeniu przez 5 minut licząc czas od osiągnięcia temperatury 95° C (przez cały czas zawartość zlewki mieszałem). Oziębiałem do 20° C i około 200 cm^3 tego kleiku elektrodializowałem przez 4 godziny przy V=220—245. W czasie elektrodializy roztwór rozdziela się na dwie warstwy, na warstwę wierzch-



Rysunek 1.

Rys. 1.

nią amylozy i warstwę dolną gęstą amylopektyny. Różnica koncentracji kleiku pierwotnego i roztworu wierzchniego — amylozowego daje ilość amylopektyny.

Oznaczenie wykonałem w aparacie przedstawionym na rycinie 1. Ponadto wykonałem doświadczenie kontrolne, a to na skutek przypuszczeń, że podczas elektrodializy występuje elektroosmoza powodująca zmianę koncentracji roztworu dializowanego, a tym samym wywołująca pewien błąd pomiaru. W tym celu skonstruowałem aparat odmienny od używanego, a mianowicie taki, w którym możnaby było małe zmiany objętości łatwo obserwować (tubus szklany nie o kształcie stożkowym jak na rycinie 1, lecz — zawierający tę samą objętość — silnie zwężony u góry). Dializę przeprowadziłem w podobny sposób jak dializę poprzednią, tj. użyłem jednoprocentowego kleiku i V=220—245. W wyniku tego doświadczenia stwierdziłem bezwzględnie stałą objętość roztworu podczas całego przebiegu dializy, przy czym czas dializy rozszerzyłem do ośmiu godzin.

b) **Podczas oznaczania P_2O_5 niedializującego** wzorowałem się na metodzie M. S a m e c a[8]). Ściśle odważoną skrobię w ilości około 5 gr wsypywałem do odważonej jenajskiej zlewki na 1000 cm^3, zalewałem 200 cm^3 wody destylowanej i postępowałem przy kleikowaniu tak samo jak przy oznaczaniu amylopektyny. Po skleikowaniu, oziębieniu do 20° C i zważeniu zlewki wraz z kleikiem przelewałem kleik wprost do naczynia — dializatora (rycina 1). Zlewkę z małą pozostałością kleiku ważyłem i w ten sposób uzyskiwałem ilość kleiku, w którym oznaczałem P_2O_5 niedializujący. Po dializie, którą przeprowadziłem zupełnie tak samo jak przy oznaczaniu amylopektyny, przelewałem płyn zawierający już tylko P_2O_5 niedializujący z dializatora do kolby Kjeldahla (1000 cm^3) popłukując dializator gorącą wodą, zalewałem kwasem azotowym (c. wł. 1.4) i postępowałem dalej jak przy oznaczaniu P_2O_5 ogólnego.

T a b l i c a 6.

% P_2O_5 n i e d i a l i z u j ą c y, l i c z o n y n a s u c h ą s u b s t a n c j ę.

Nr oznaczenia:	S k r o b i a n r:						
	0	1	2	3	4	5	6
1	0.1459	0.1426	0.1379	0.1374	0.1448	0.1555	0.1536
2	0.1444	0.1405	0.1376	0.1382	0.1483	0.1550	0.1533
3	0.1435	0.1414	0.1375	—	—	0.1561	—
4	—	0.1407	—	—	—	—	—
średnio:	0.1445	0.1413	0.1377	0.1378	0.1455	0.1557	0.1534

Tablica 7.

Lepkość kleików. Koncentracja kleików: 0.5%. Wartość wodna wiskozymetru $t_0 = 27.45$ sek.

Nr oznaczenia:	Czas wypływu kleików w sek. t_1. Skrobia nr:						
	0	1	2	3	4	5	6
1	102	165	149	183	149	119	153
2	99	169	138	181	159	124	152
3	100	167	137	182	159	122	149
4	99	163	136	183	138	126	146
średnio:	100	166	140	182	151	122	150
t_1/t_0	3.642	6.047	5.100	6.630	5.500	4.444	5.464

Pomiar lepkości kleików skrobiowych wykonywałem w wiskozymetrze Ostwalda, którego wartość wodna wynosiła 27.45 sek (w temp. 20°C) (wiskozymetr ze szkła jenajskiego). Kleik przygotowywałem w następujący sposób: do zważonej kolbki jenajskiej o pojemności około 250 cm³ wsypywałem odważoną skrobię około 1.5 gr zależnie od zawartości wody (koncentracja: 0.5 gr suchej skrobi na 100 cm³ wody), dolewałem 243 gr wody i wstawiałem do łaźni wodnej (wrzącej) mieszając przez cały czas w przeciągu 8 minut. Następnie kolbkę szybko przenosiłem na siatkę, utrzymywałem we wrzeniu przez 4 minuty licząc czas od uzyskania 97°C. Potem szybko oziębiałem do 20°C (czas oziębiania wynosił około 10—20 minut), dolewałem wody tak, żeby sumaryczna ilość wody wynosiła 250 gr. Po wymieszaniu kleik skrobiowy był gotowy do pomiarów lepkości.

Omówienie wyników.

Z tablicy obejmującej zestawienie danych analitycznych przede wszystkim musimy zwrócić uwagę na skrobię otrzymaną z ziemniaków o normalnych potasowym i azotowym nawożeniu, a rosnącym nawożeniu fosforowym (skrobia nr 3, 4 i 5). Albowiem tylko te wyniki mogą być porównywalne; — skoro brak jednego składnika nawozowego, mianowicie fosforowego, przy normalnej dawce dwóch innych składników nawozowych (skrobia nr 2) — względnie jakiegokolwiek nawożenia jak w skrobi nr. 1, dodaje do zewnętrznych wpływów badanych a mianowicie do wpływu nawożenia fosforowego, dalsze wpływy, przez to zatraca się przejrzystość podstawy wnioskowania. To co ostatnio było powiedziane tyczy się zresztą również skrobi nr 6, która znowu posiada odmienne dawkowanie potasu

i azotu niż skrobia nr 2 do nr 5. W tych też przypadkach obserwujemy liczby odbiegające od dość wyraźnego toku liczb dla porównywalnych ze sobą skrobi nr 3, 4 i 5.

Tablica 3.

Zestawienie wyników

Wyniki liczone na suchą substancję.

Oznaczenie:	Ziemniaki o nawożeniu:						
	ziemniaki sadzonkowe	O	KN	KNP	KNP_2	KNP_3	$K_2N_2P_2$
	Skrobia otrzymana z tych z ziemniaków nr						
	0	1	2	3	4	5	6
P_2O_5 ogólny	0.1497	0.1472	0.1409	0.1384	0.1473	0.1596	0.1565
P_2O_5 niedializ.	0.1445	0.1413	0.1377	0.1378	0.1455	0.1557	0.1536
amylopektyny	83.1	81.3	86.0	84.0	83.5	83.6	82.1
lepkość t_1/t_0	3.64	6.04	5.10	6.63	5.55	4.44	5.46

Przy zmianie nawożenia fosforowego ziemniaków jest rzeczą oczywiście najważniejszą kwestia stosunku ilości tak ogólnego P_2O_5 jak szczególnie niedializującego w otrzymanej skrobi. Oznaczenia moje wykazują tutaj wyraźnie bieg dla porównywalnych skrobi (nr 3, 4 i 5). Liczby odnośne z tablic 4, 6 i 8 uzasadniają końcowy wniosek, że ze wzrostem fosforowego nawożenia ziemniaków wzrasta także w skrobi otrzymanej z tych ziemniaków zawarotść kwasu fosforowego ogólnego i niedializującego. Procent P_2O_5 ogólnego bowiem wzrasta od liczby 0,138 dla skrobi nr 3, do 0.160 dla skrobi nr 5 (a więc o 16%) — a ilość P_2O_5 niedializującego od 0,137 dla nr 3, do 0,156 dla skrobi nr 5 (a więc o 13%).

Omawiając te pierwsze wyniki podkreślić muszę, że różnice w zawartości kwasu fosforowego w skrobi nie mogą wynikać z błędu pomiaru, albowiem błąd pomiaru — jak to wynika z powyżej podanych tablic — jest dużo mniejszy. To samo odnosi się do innych pomiarów wykonanych w niniejszej pracy.

Poza głównym wnioskiem odnoszącym się do kwasu fosforowego dadzą się z odnośnych tablic zauważyć pewne dalsze jeszcze szczegóły. I tak skrobia nr 6 stanowi jakby jeszcze jeden punkt w biegu liczb reprezentowanych przez skrobie nr 3, 4 i 5, gdyż jak widzimy jej zawartość P_2O_5 ogólnego i niedializującego leży pomiędzy liczbami dla skrobi nr 4 i skrobi nr 5, z których pierwsza pochodzi z ziemniaków o takiej samej dawce nawożenia fosforowego ale o dwukrotnie niższej dawce potasu i azotu, druga tj. skrobia nr 5 była otrzymana z ziemniaków o wyższej dawce fosforu,

a niższej potasu i azotu, mianowicie identycznej jak skrobia poprzednia nr 4. Wygląda to nawet tak, jak gdyby przejście fosforu nawozowego do składu gałeczki skrobiowej było wspomagane przy tej samej dawce nawozu fosforowego wzmożeniem dawek nawożenia azotowego i potasowego. Oczywiście na podstawie tych danych, jakie tu posiadamy, nie mam zamiaru ustalać tego twierdzenia jako wniosku a można je traktować jedynie bądź to jako prototezę doświadczeń dalszych, bądź też jako twierdzenie istniejących możliwości jeszcze innych bardzo różnych wpływów na skład skrobi, w danym przypadku na tak ważny jej składnik jak kwas fosforowy.

Brak nawożenia ziemniaków wogóle (skrobia nr 1) a w nieco mniejszym stopniu brak nawożenia fosforowego przy normalnym nawożeniu azotowym i potasowym (skrobia nr 2) powoduje (tablica 4, 6, 8) dla otrzymanej z tych ziemniaków skrobi oznaczenia P_2O_5 obu gatunków nieskoordynowane z biegiem liczb powyżej przedstawionych dla sbrobi nr 3, 4, 5, a także z powyżej wymienionymi zastrzeżeniami dla skrobi nr 6. Mianowicie skrobia z ziemniaków nienawożonych wcale posiada procent ogólnego i niedializującego P_2O_5 wyższy od skrobi nr 3 pochodzącej z ziemniaków o normalnym potasowym, azotowym i fosforowym nawożeniu, wyższy także od skrobi nr 2 o nawożeniu niepełnym, pozbawionym mianowicie fosforu. Skrobia nr 2 z ziemniaków nawożonych normalną dawką potasu i azotu posiada procent P_2O_5 ogólnego nieco wyższy od skrobi nr 3 zawartej w ziemniakach o nawożeniu także fosforowym, a procent P_2O_5 niedializujący identyczny jak w skrobi nr 3. Wydaje się jednak słusznem twierdzenie, iż te liczby procentu P_2O_5 obu rodzajów w skrobi nr 1 i nr 2 nie przeczą naszemu wnioskowi, że nawożenie fosforowe wzmaga procent obu rodzajów P_2O_5 w skrobi z ziemniaków normalnie nawożonych. Jak bowiem wyżej zaznaczyłem, brak nawożenia wogóle (skrobia nr 1), względnie niepełne nawożenie (skrobia nr 2) może stwarzać odmienne warunki fizjologiczne w szczególności różniące się od warunków jakie istniały przy utworzeniu w ziemniakach skrobi nr 3, 4, 5.

Jeżeli przejdziemy do rozpatrywania zawartych w tablicy 5 oraz zestawionych w tablicy 8 oznaczeń amylopektyny wykonanych metodą M. Sameca przez elektrodializę, to stwierdzić muszę, że oznaczenia te nie wykazują ani zależności od fosforowego nawożenia ziemniaków, ani też biegu wspólnego z zawartością P_2O_5. Wniosek ten byłby sprzeczny z twierdzeniem M. Sameca, które wymaga zdolności biegu procentu amylopektyny i procentu P_2O_5 niedializującego, a zgodny z odmiennym twierdzeniem J. Janickiego według którego ilość amylopektyny jest niezależna od ilości kwasu fosforowego ogólnego jako też niedializującego.

Powyżej stwierdzony brak zależności procentu amylopektyny od procentu P_2O_5 niedializującego jest widoczny np. w dwu punktach tablicy 8.

I tak skrobia nr 3, 4, 5, wykazuje wyraźny wzrost procentu niedializującego P_2O_5. U tych samych skrobi nie ma żadnego biegu liczb dla amylopektyny. W dalszym ciągu skrobia nr 1 posiada nieco większy procent P_2O_5 niedializującego niż skrobia nr 2. Różnica ta jest znacznie mniejsza aniżeli różnica pomiędzy procentem P_2O_5 niedializującego u skrobi nr 4, tym bardziej nr 5, a u skrobi nr 3. Tymczasem zawartość amylopektyny wynosi dla skrobi nr 2: 86.1%, a dla skrobi nr 1: 81.4% — różnica między tymi wynikami wynosi blisko 5%; tymczasem żadnej takiej różnicy lub różnicy w takiej skali przynajmniej nie widzimy u skrobi nr 3, 4, 5. Sprzeczność ta jest dowodem powyżej podanego wniosku o braku zależności w badanych przeze mnie skrobiach pomiędzy zawartością amylopektyny a procentem P_2O_5 niedializującego.

Rozpatrzenie dalszych wniosków, a mianowicie lepkości kleików poszczególnych skrobi wykazuje u porównywalnych ze sobą skrobi tj. nr 3, 4, 5, pewien bieg liczb lepkości, a to wręcz przeciwny niż bieg zawartości kwasu fosforowego ogólnego i niedializującego. U tych skrobi zatem towarzyszy wzrostowi ilości kwasu fosforowego obu gatunków spadek lepkości. Przy wzroście kwasu fosforowego ogólnego o 16% od skrobi nr 3 do skrboi nr 5, względnie o 13% kwasu fosforowego niedializującego, mamy spadek lepkości (wyrażony stosunkiem czasu wypływu kleików w wiskozymetrze Ostwalda) o 33%. Dalej stwierdzić można, że liczba lepkości dla nr 6 mieści się między liczbami dla skrobi nr 4, skrobi nr 5 tak samo, jak procent kwasu fosforowego skrobi nr 6 zawiera się również w tych samych granicach, tj. między skrobią nr 4, a skrobią nr 5. Z powyższego biegu liczb wynika, że w tych skrobiach lepkość kleiku pozostaje w odwrotnym stosunku tak do wzrastającej dawki nawożenia fosforowego ziemniaków, jak i do zawartości kwasu fosforowego skrobi z nich otrzymanej. Wniosek ten jest przeciwny do wyników doświadczeń M. S a m e c a. W jego bowiem doświadczeniach i poglądach lepkość kleiku, przeciwnie niż w moich doświadczeniach, w z r a s t a z zawartością kwasu fosforowego, ponieważ wzrost kwasu fosforowego oznacza równocześnie wzrost procentu reszty amylofosforowej względnie amylopektyny w skrobi, a ten składnik według M. Sameca jest za lepkość kleiku odpowiedzialny. Cytowane na wstępie doświadczenia J. Janickiego [2]) stwierdzały, że nie daje się zauważyć żadna zależność lepkości w różnych skrobiach od zawartości kwasu fosforowego, a wyniki tych doświadczeń spowodowały autora do postawienia innej teorii na temat przyczyny, jaką wywołuje lepkość kleików skrobiowych. Stawiał mianowicie tezę, że lepkość skrobi zależy od zawartości tzw. wody hydratacyjnej skrobi, oraz związków koloidalnych występujących w skrobi. Otóż wyniki jakie otrzymałem dla lepkości skrobi nr 3, 4, 5, a nawet skrobi nr 6 są niezgodne z wynikami J. Janickiego —

o ile wogóle wyniki te można ze sobą zestawić i porównywać skoro materiały wyjściowe, a więc ziemniaki i skrobia były jednakże rozmaite, i skoro, jak również na wstępie zaznaczyłem, nieznany nam jest wpływ całego szeregu czynników rolniczych, technologicznych itp. na własności skrobi. Dowodem zresztą na nieporównywalność tych spraw między wynikami różnych badaczy, jeśli nie podają oni jak najdokładniej warunków otrzymania materiałów wyjściowych tj. ziemniaków i skrobi, są także wyniki jakie otrzymałem na lepkość skrobi nr 1 przy braku nawożenia, skrobi nr 2 przy normalnym nawożeniu potasowym i azotowym i skrobi nr 0 otrzymanej z ziemniaków sadzonkowych. Te ostatnie wyniki mianowicie byłyby zgodne z doświadczeniami J. Janickiego, że niema żadnej zależności pomiędzy zawartością kwasu fosforowego, a lepkością kleików skrobiowych. Istotnie np. skrobia nr 0, posiadająca mniej więcej tyleż samo kwasu fosforowego co skrobia nr 4, ma jednak lepkość wyrażoną przez t_1/t_0 równą 3.6, gdy skrobia nr 4 wykazuje t_1/t_0 5.5. Co prawda zwraca już J. Janicki uwagę na sam wiek skrobi. Istotnie ziemniaki, z których otrzymana była skrobia nr 0 są o rok starsze, niż ziemniaki, z których pochodzi skrobia nr 4. Nadto skrobia nr 4 reprezentuje materiał, którego lepkość kleiku była badana w pół roku po jej otrzymaniu, a skrobia nr 0 mniej więcej w rok po otrzymaniu, względnie 11 miesięcy. Ale wyraźniejsze są liczby dla skrobi nr 2. Skrobia ta posiada zawartość kwasu fosforowego niedializującego tę samą, gdy tymczasem lepkość skrobi nr 3 jest znacznie bo o 30% wyższa od skrobi nr 2. W przeciwieństwie znowu do tej niezgodności pozostają liczby dla skrobi nr 1, 3, 4. Skrobia nr 1 posiada zarówno % kwasu fosforowego niedializującego, jak i liczby wyrażające lepkość jej kleiku, mieszczącą się zgodnie pomiędzy wynikami skrobi nr 3, 4. Z tej ostatnio wskazanej sprzeczności wynika raz jeszcze, że porównywalność wyników otrzymanych przez różnych badaczy dla skrobi i jej właściwości możliwą byłaby tylko przy uwzględnieniu najdrobniejszych nawet szczegółów tyczących surowca skrobiowego i samej skrobi. Propozycję zatem ustalenia dla skrobi ziemniaczanej jako materiału badanego, względnie przynajmniej dokładnego podania stanu wymienionych we wstępie szczegółów mających wpływ na jej właściwości uważałbym dla dalszych prac w tej dziedzinie za jak najbardziej wskazane, a dla wyjaśnienia ewentualnych różnic wręcz za konieczne.

Za zezwolenie na przeprowadzenie powyższej pracy w Zakładzie Technologii Chemicznej Przemysłu Rolniczego Politechniki Lwowskiej, jak i za cenne uwagi wyrażam tutaj serdeczne podziękowanie p. prof. Dr Adolfowi Josztowi.

W części analitycznej pomocą służył mi ś.p. Mgr. Roman Mazurkiewicz.

Zestawienie wyników.

1. Przeprowadziłem doświadczenia poletkowe ziemniaków (odmiana Parnasia) w jednakowych warunkach: glebowych, nawożenia azotem i potasem, szczegółów uprawy, zbioru, przechowywania a różniące się tylko wzrastającym nawożeniem fosforowym (od 0 do 0.96 kg P_2O_5 w postaci superfosfatu na 40 m^2). Z ziemniaków tych również w jednakowych warunkach laboratoryjnych otrzymałem skrobię, którą po czasie dla wszystkich gatunków skrobi jednakowym zanalizowałem na zawartość wody, kwasu fosforowego ogólnego i niedializującego, amylopektyny, oraz zmierzyłem lepkość jej kleików.
2. Stwierdziłem, że ze wzrostem nawożenia fosforowego ziemniaków wzrasta zawartość kwasu fosforowego ogólnego i niedializującego w skrobi z tych ziemniaków otrzymanych.
3. Przekonałem się, że zawartość amylopektyny (oznaczonej metodą elektrodializy M. S a m e c a) we wszystkich rodzajach skrobi mimo wzrostu kwasu fosforowego mało się zmienia; co wykazałoby, że ilość amylopektyny nie zależy od ilości kwasu fosforowego.
4. Zauważyłem dalej, że lepkość kleików skrobi maleje wraz ze wzrostem nawożenia fosforowego ziemniaków, z których te skrobie otrzymano, a tym samym maleje wraz ze wzrostem kwasu fosforowego w tej skrobi; wynik ten jest przeciwny niż podają prace M. S a m e c a, a także niezgodny z doświadczeniami J. Janickiego, który twierdzi, że lepkość kleików nie zależy od ilości kwasu fosforowego w skrobi.

Zakład Technologii Chemicznej Przemysłu
Rolniczego Politechniki Wrocławskiej.

R é s u m é.

1. L'expérience portait sur une culture de pommes de terre variété Parnasia. Les conditions de culture, la qualité du sol, les doses d'engrais azotiques et potassiques, les détails de culture, de récolte et de conservation étaient maintenues identiques pendant toute la durée de l'expérience. Seule la quantité d'engrais phosphoriques sous forme de superphosphate variait en augmentait de 0 à 0,96 kg de P_2O_5 par 40 m carrés.

L'amidon obtenu de ces pommes de terre dans des conditions de laboratoire identiques a été analysé (après un temps identique pour toutes les espèces d'amidon) quand au contenu en eau, en acide phosphorique total, en acide phosphorique non-dialisable et en amylopectine.

La viscosité des empois préparés avec ces amidons a été mesurée ensuite.

2. Par ces expériences j'ai pu constater qu'en augmentatnt la quantité de phosphore dans les engrais, on obtient un surcrôit de l'acide phosphorique total et de l'acide phosphorique non-dialisable dans l'amidon.
3. J'ai pu de même constater, que la quantité d'amylopectine (determinée par l'electrodialyse d'après M. Samec) change peu dans toutes les espèces d'amidon, malgré le surcrôit de l'acide phosphorique, ce qui signifiérait que la quantité d'amylopectine de dépend point de la quantité d'acide phosphorique assimilé.
4. J'ai fait aussi la constatation, que la viscosité des empois d'amidon diminue à mesure qu'augmente la quantité de phosphore dans les engrais employés. Par consequent elle diminue avec l'accroissement de la quantité de l'acide phosphorique présent dans l'amidon.

Ce résultat est contraire à celui des travaux de M. Samec. Il est aussi en dèsaccord avec les résultats de J. Janicki, suivant lequels la viscosité des empois d'amidon ne dépend point de la quantité d'acide phosphorique contenu dans l'amidon.

Institut de Technologie chimique de l'industrie agricole
de l'Ecole Polytechnique à Wrocław.

PRZYPISY.

1) C. Covi, Calowiek i M. Cori (biol. Chemistry **121**, 465 (1937), i prace poprzednie. 2) M. Samec. Kolloidchemie der Starke i inne. 3) J. Janicki Roczniki Chemii 12, 381. 1932. 4) Odnośną literaturę cytuje dokładnie H. Niewiadomski (5). 5) H. Niewiadomski Przemysł Chemiczny **20**. 93. 1936. 6) A Tychowski. Biochem. Zeit. **292**. 141. 1937. 7) H. Neugebauer i F. Locker. Zeitschr. f. Anal. Chem. **51**. 161. 1912. 8) M. Samec i H. Hardel. Kolloidchem. Beicheft. **XII**. 280. 1920.

STANISŁAW MASIOR

BADANIA NAD SKROBIĄ

VI. Hydroliza skrobi ziemniaczanej wodą pod ciśnieniem w reakcji kwaśnej i obojętnej.

The Hydrolysis of Potato Starch with Water under Pressure in Acid and in Neutral Solution.

(Otrzymano dn. 9. XII. 47).

W pracach przedwojennych [1]), [2]) zajmowaliśmy się próbą scharakteryzowania procesu hydrolizy skrobi ziemniaczanej naturalnej działaniem wody pod ciśnieniem. Określaliśmy zależność ilościowego przebiegu procesu hydrolizy od pH roztworu i temperatury ogrzewania oraz od czasu działania wysokiej temperatury. Stwierdziliśmy, że pH roztworu decyduje przede wszystkim o stopniu hydrolizy skrobi, że zatym hydrolizę tę należy uważać za pewną odmianę hydrolizy kwasowej skrobi. W procesie tym ponadto i temperatura ogrzewania skrobi jak i czas działania wysokiej temperatury wykazują znaczny wpływ na ilościowy przebieg hydrolizy.

W celu uzyskania dalszych danych charakteryzujących przebieg tego typu hydrolizy skrobi, przeprowadziłem rozkład wodą pod ciśnieniem dekstryny granicznej, otrzymanej ze skrobi ziemniaczanej, działaniem β-amylazy tj. wg A. Tychowskiego [3]), amylopektyny. Produkt hydrolizy poddawałem następnie wtórnemu działaniu β-amylazy. Chodziło tu również o pewną charakterystykę budowy samej dekstryny granicznej.

Postanowiłem również spróbować przeprowadzić hydrolizę skrobi pod ciśnieniem z wyeliminowaniem jonów $H^{\cdot}$, tj. działaniem samej tylko wody i wysokiej temperatury, w reakcji obojętnej. W tym celu ogrzewałem skrobię pod znacznym ciśnieniem, przy użyciu regulatorów pH. Po opracowaniu metody hydrolizy starałem się zbadać charakter samej hydrolizy oraz określić otrzymane w ten sposób produkty odbudowy skrobi.

Metodę rozkładu skrobi pod ciśnieniem w reakcji obojętnej i kwaśnej zastosowałem do badania równoległego następujących substancyj: skrobi ziemniaczanej naturalnej, dekstryny granicznej z działania beta-amylazą (amylopektyny A. Tychowskiego), amyloamylozy i arytroamylozy, otrzymanych metodą M. Sameca. Chodziło o stwierdzenie, czy wyżej wymienione, chemiczne metody rozkładu substancyj skrobiowych, nie okażą się przypadtne do wykazania i wyjaśnienia różnic w budowie makrodrobinowej podanych preparatów, potwierdzając otrzymane dotychczas przez innych autorów wyniki (część doświadczalna).

Zasadniczymi pracami dla wyjaśnienia różnic w budowie obu typów substancyj skrobiowych, tj. amylopektyny (erytroamylozy) i amylozy były prace K. H. Meyera i H. Marka[4]), oraz H. Staudingera i współpracowników[5]).

K. H. Meyer i H. Mark, na zasadzie zachowania się wiskozymetrycznego skrobi i mechanicznych własności filmów skrobiowych, przyjęli już w roku 1930 pojęcie rozgałęzionej budowy drobiny skrobiowej.

Badania Staudingera i Eilersa stwierdziły, że produkty odbudowy skrobi, otrzymane działaniem HCl na skrobię, surową, przedstawiają makrodrobiny, a nie micelle. Fakt ten stwierdzili oni na podstawie pomiaru wiskozy tych substancyj w różnych rozpuszczalnikach i w różnych temperaturach. Drugi chemiczny sposób potwierdzenia makrodrobinowej budowy tych substancyj polegał na przeprowadzeniu polimerhomologów skrobi na polimerne analogiczne pochodne (o tej samej ilości glukoz w drobinie). Po stwierdzeniu makrodrobinowej budowy skrobi, musieli Staudinger i Eilers przyjąć, że oznaczenia ciężaru drobinowego podają normalny ciężar drobinowy a nie micellarny. Z pomiarów osmometrycznych wypadał dla skrobi ciężar drobinowy około 160 tysięcy. Pomiary wiskozy wykazały jednak u Staudingera wielkość, wynoszącą tylko część tej wielkości, jakąby się można było spodziewać przy nierozgałęzionym łańcuchu, tak dużej drobiny. Wyniki te skłoniły Staudingera do przyjęcia spiralnie skręconej względnie rozgałęzionej budowy u makrodrobin substancyj skrobiowych.

Badania nad metylowaniem zupełnym skrobi stwierdziły obecność w produktach metylowania znacznej ilości tetrametylo-glukozy, pochodzącej z końcowej glukozy łańcucha skrobiowego a także pewnej małej ilości dwumetyloglukozy. Duże ilości tetrametyloglukozy jak i występowanie dwumetyloglukozy da się tylko tłumaczyć występowaniem w drobinie skrobi rozgałęzień bocznych. Przyjęcie spiralnej budowy drobiny zjawisk tych nie tłumaczy.

Aby przyjąć budowę skrobi łańcuchową z rozgałęzieniami a równocześnie wytłumaczyć jej małą redukcyjność własną (małą ilość wolnych grup aldehydowych), przyjmuje Staudinger, że końcowe glukozy krótszych łańcuchów, łączą się swoimi grupami aldehydowymi, glukozydowo z grupami hydroksylowymi innych, krótkich łańcuchów.

Badania nad dekstryną graniczną, otrzymywaną ze skrobi działaniem beta-amylazy, przeprowadzali ostatnio Hopkins, Cope i Green[9]). Działali oni na graniczną dekstrynę, rozpuszczoną w autoklawie, względnie dużą ilością beta-amylazy. Po sześciokrotnym powtórzeniu shydrolizowali skrobię, aż do reszty około 3%. Produkty rozpuszczone w alkoholu okazywały się maltozą i glukozą.

Również C. S. Hanes[7]) przy 30-minutowym ogrzewaniu w 120°C. granicznej dekstryny beta, uzyskał już przy użyciu miernych ilości beta-amylazy wzrost redukcyjności, który zatrzymał się na 16—26% teoretycznej maltozy. Reakcja jodowa była czerwono-fioletowa.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.

Aby stwierdzić, czy obecność tłuszczów, zanieczyszczających surową, naturalną skrobię ziemniaczaną nie zwiększa stopnia hydrolizy skrobi wodą pod ciśnieniem na skutek podwyższenia kwasowości roztworu, wywołanego hydrolizą tłuszczów, wykonałem próby hydrolizy porównawczej naturalnej skrobi ziemniaczanej oraz skrobi ekstrahowanej uprzednio, celem usunięcia tłuszczów eterem, eterem naftowym i CCl_4 wg. Sameca[8]). Stosowałem tu ekstrakcję 36-godzinową kolejno eterem, eterem naftowym i CCl_4. Wyniki tych wstępnych doświadczeń wraz z powtórzeniem (w nawiasie) — podaje tabela 1.

Tabela 1.

4,1825 g s. m. skrobi natur. oraz tyleż skrobi ekstrah. + 100 ccm wody ogrzewałem 10 godzin do 155°, uzupełniałem do 150 ccm i badałem.

Preparat	Redukcyjność w % pozornej maltozy	p_H po hydrolizie	Reakcja jodowa	Reakcja*) alkoholowa	Wygląd próby po hydrolizie
Skrobia naturalna	157,92 (154,57)	3,41 (3,37)	bezb. „	ujemna „	ciecz mętna z zawiesiną jasnego osadu
Skrobia ekstrahow.	183,08 (183,08)	4,0 (3,87)	„ „	„ „	ciecz klarowna z czarnym osadem na dnie

Jak widać skrobia ekstrahowana wykazuje silniejszy rozkład hydrolityczny, aniżeli surowa, mimo niższej kwasowości roztworu shydrolizowanego (wyższego pH). Ponieważ obecność tłuszczów w skrobi nie wywiera decydującego wpływu na stopień hydrolizy skrobi, przeto przy dalszych badaniach używałem nadal skrobi ziemniaczanej naturalnej nie ekstrahowanej.

Do doświadczeń podanych w pracy niniejszej używałem stale skrobi ziemniaczanej pierwszej sorty, pochodzącej z fabryki Luboń—Wronki,

*) próba wytrącenia dekstyn 96% obj. alkoholem.

Skrobia ta wysuszona na powietrzu zawierała 17,81% wody, 0,272% popiołu i 0,162% P_2O_5 w suchej masie.

Amylopektynę (dekstrynę graniczną z działania beta-amylazą) otrzymywałem następująco:
50 g skrobi naturalnej + 1000 cm^3 wody kleikowałem w łaźni wodnej wrzącej schładzałem do 20° C i zadawałem 100 cm^3 wyciągu jęczmiennego (siła diastatyczna D = 110 jednostek wg. Lintner-Synlewskiego [9]). Hydrolizowałem w 20° C przez 8 godzin, po czym wlewałem płyn hydrolizowany cienkim strumieniem do około 80 cm^3 wrzącej wody utrzymując płyn we wrzeniu. Ciecz zostawiałem do ostygnięcia przez noc, po czym alkoholem wytrącałem preparat amylopektyny.

Podczas otrzymywania preparatów amyloamylozy i erytroamylozy. posługiwałem się elektrodialityczną metodą podaną przez M. S a m e c a [10]).

Do badania rozkładu beta-amylolitycznego preparatu amylopektyny ogrzewanego uprzednio w autoklawie w 150° C, używałem metodyki A. T y c h o w s k i e g o [3]).

Zdolność redukcyjną roztworów oznaczałem zawsze metodą miarową Bertranda, wyrażając ją w % pozornej maltozy w odniesieniu do suchej masy skrobi, użytej do doświadczenia (skrót Rm).

pH roztworów oznaczałem metodą elektrometryczną Lüersa, używając elektrody chinhydronowej jako elektrody pomiarowej, zaś nasyconej kalomelowej — jako elektrody porównawczej.

Dla otrzymania reakcji obojętnej przy hydrolizie skrobi pod ciśnieniem — 8 Atm. stosowałem półmolarne regulatory cytrynianowe i fosforanowe. Użycie innych regulatorów ,względnie mniejszego ich stężenia, nie dawało tego samego pH po ukończeniu hydrolizy, działanie regulatorów załamywało się (patrz niżej). Dwa rodzaje regulatorów stosowałem dla stwierdzenia czy nie wpływają one specyficznie na bieg hydrolizy.

W celu uzyskania silniejszego efektu hydrolizy w reakcji obojętnej musiałem stosować dosyć wysokie ciśnienie. Użycie 8 atm. ciśnienia przez 10 godz. dawało odpowiednio daleko posuniętą hydrolizę skrobi (tabela 4.: reakcja jodowa brunatno-czerwona, reakcja alkoholowa — słabe zmętnienie i osad) i umożliwiało w ten sposób użycie tej metody do porównawczej hydrolizy różnych preparatów skrobiowych.

Metodykę badań roztworów shydrolizowanych stosowałem taką samą, jak w pracy poprzedniej [1]).

Wyniki doświadczenia nad hydrolizą amylopektyny (dekstryny granicznej beta) wodą pod ciśnieniem i wtórnym rozkładem beta-amylazą przedstawia tabela 2.

Tabela 2.

2,500 g s. m. amylopektyny + 50 ccm wody ogrzewałem 10 godz. do 150° C i po hydrolizie uzupełniłem do 100 ccm. 40 ccm tego roztworu zadawałem 5 ccm wyciągu jęczmiennego i uzupełniłem do 100 ccm. Siła diastatyczna wyciągu D = 110 jedn. wg. Lintner-Syniewskiego (l. c.). Temper. hydrol. beta-amylazą wynosiła 20° C.

Płyn po ogrzaniu 10 godz w 150°			Rozkład beta-amylaza		Reakcja jodowa po działaniu beta-amylazą
R_m	Reakcja jodowa	Reakcja alkoholowa	R_m po 1 godz.	R_m po 6 godz.	
32,32	Czerwona	silne zmętnienie	54,10	55,08	brun.-czerwona mała intensywność

W poszukiwaniu płynów regulatorowych wzgl. substancyj, które by umożliwiły przeprowadzenie hydrolizy skrobi wodą pod ciśn. w reakcji obojętnej przeprowadziłem kolejno następujące próby:

I. Zastosowanie węglanów miedzi i kadmu (tabela 3).

Tabela 3.

5 g s. m. skrobi + 1 wzgl. 5 g $CuCO_3$ ($CdCO_3$) + 100 ccm wody ogrzewałem 10 godz. w 8 atm., po czym uzupełniałem do 150 ccm i badałem.

Rodzaj węglanu	Ilość dodanego węglanu w g.	p_H po hydrol.	Reakcja jodowa	Reakcja alkoholowa
miedzi	1	5,15	bezbarwna	ujemna
miedzi	5	5,30	„	„
kadmu	1	4,40	„	„
kadmu	5	5,02	„	„

Węglany miedzi i kadmu nie utrzymują obojętnej reakcji płynów, hydroliza skrobi przebiega zbyt silnie (reakcja jodowa bezbarwna, — alkoholowa ujemna), dlatego dalszego użycia węglanów do doświadczeń zaniechałem.

II. Zastosowanie 1/10 m regulatora fosforanowego.

5 g suchej masy skrobi + 100 ccm regulatora o pH 7,28 ogrzewałem 10 godzin w 8 atm. Po hydrolizie rozcieńczałem do 150 ccm i badałem. Reakcja jodowa płynu shydrolizowanego wypadła bezbarwna, próba alkoholowa ujemna. Hydroliza skrobi szła tutaj za daleko, wobec czego użycia tego regulatora nie stosowałem.

III. Zastosowanie ½ m regulatora fosforanowego, boranowego i cytrynianowego.

a) Próbne ogrzewanie ½ m regulatora fosforanowego i boranowego (bez skrobi) do 8 atm. przez 10 godz.:

Regulator	p_H przed ogrzewaniem	p_H po ogrzewaniu
Fosfor.	7,07	7,06
Boran.	7,30	7,29

b) Rozkład skrobi z ½ m regulatorami fosforanowymi, boranowymi i cytrynianowymi (tabela 4):

Tabela 4.

4,1825 g s. m. skrobi + 100 ccm regulatora kleikowałem przez 3 min. we wrzącej łaźni wodnej, po czym ogrzewałem 10 godz. do 8 atm. Po hydrolizie uzupełniałem do 150 ccm i badałem.

Rodzaj buforu	R_m	Reakcja jodowa	Reakcja alkoholowa	p_H regulatora przed ogrzew.	p_H płynu po hydrolizie
fosforan	18,00	Brun.-czerw.	zmętnienie i słaby osad	7,0	ok. 8,0 (pow.)
cytrynian	23,81	„ „	wyraźny osad	6,9	„
boran	—	bezbarw.	ujemna	7,35	4,7

Jak widać regulatory fosforanowe i cytrynianowe dobrze utrzymują reakcję obojętną i nie doprowadzają hydrolizy skrobi do zupełnego scukrzenia, wobec czego nadawały się one do dalszych prób. W próbach tych używano z reguły regulatora cytrynianowego.

Aby zorientować się w stadiach przebiegu hydrolizy skrobi pod ciśnieniem w reakcji obojętnej, przeprowadziłem szereg doświadczeń, zmieniając czas ogrzewania od 2—10 godz. Wyniki tych doświadczeń zestawione są w tabeli 6. Przed oznaczaniem redukcyjności bezpośredniej roztworów shydrolizowanych oraz pozornej ilości polisacharydu, pozostałego w nich po hydrolizie (liczonego z pozornej glukozy x 0,9 w % s. m. skrobi — tabela 6) — przeprowadziłem próby, mające stwierdzić wpływ obecności dużej ilości substancyj regulujących w roztworach shydrolizowanych na wynik tych oznaczeń:

1) Oznaczenie glukozy w obecności regulatorów.

2,5 ccm 4% roztworu glukozy rozcieńczałem: 1) 50 ccm ½ m regulat. cytryn. 2) 50 ccm wody. W 20 ccm oznaczałem redukcyjność. Zużyłem: 1) z regulatorem — 11,35 ccm 1/10 n $KMnO_4$. 2) z wodą — 11,5 ccm 1/10 n $KMnO_4$.

Jak wynika z badania obecność dużej ilości substancyj regulujących w roztworach glukozy, nie wpływa na jej oznaczenie ilościowe, za tym przy badaniach hydrolizy skrobi z regulatorami, przy oznaczaniu pozornej glukozy nie potrzebowałem używać specjalnych poprawek.

2) Hydroliza skrobi kwasem solnym w obecności regulatorów.

Przy badaniach roztworów shydrolizowanych zachodziła potrzeba oznaczania całkowitej ilości pozornej glukozy, otrzymanej po inwersji roztworów kwasem solnym. Musiałem przeprowadzić próbę, czy normalnie używany dodatek kwasu solnego wystarczy do przeprowadzenia inwersji płynów shydrolizowanych, zawierających znaczną ilość substancyj regulujących. Wykonałem następującą próbę:
3,3 g skrobi rozpuszczalnej rozpuściłem w: 1) 100 ccm ½ m regulatora cytrynianowego i 2) w 100 ccm wody. Do każdej próby dodawałem 7,5 ccm HCl o ciężarze właściwym 1,25 i inwertowałem przez 3 godz. we wrzącej łaźni wodnej. Po zobojętnieniu uzupełniłem do 150 ccm i w 5 ccm oznaczałem redukcyjność. Zużyłem, 1) w próbie z regulatorem — 1,2 ccm $KMnO_4$, 2) w próbie z wodą — 28,95 ccm $KMnO_4$.

Jak widać hydroliza skrobi z płynem regulatorowym prawie zupełnie nie zaszła, ilość dodanego HCl była za mała.

Dla wybrania najodpowiedniejszej ilości HCl do hydrolizy płynów, zawierających substancje regulatorowe, przeprowadziłem następującą próbę:

3) Inwersja płynu shydrolizowanego ze zmienną ilością HCl.

4,1825 g s. m. skrobi natur. + 100 ccm ½ m regulatora cytryn. o pH 7,40 ogrzewałem 10 godz. w 8 atm. Po hydrolizie uzupełniałem do 150 ccm. 50 ccm roztworu shydrol. zadawałem zmienną ilością HCl o c. wł. 1,125 i ogrzewałem 3 godz. we wrzącej łaźni wodnej. Po hydrolizie uzupełniałem do 100 ccm i w 10 ccm oznaczałem redukcyjność (tabela 5).

Wobec tych wyników przyjąłem w dalszych oznaczeniach ilości pozornej glukozy po inwersji, jako najkorzystniejszy dodatek — 11,25 ccm HCl do 50 ccm płynu inwertowanego.

Tabela 5.

Ilość danego HCl w ccm	ccm $KMnO_4$ $^1/_{10}$ n	% węglowodanu w rostw. shydralizowanym
3,75	12,7	26,53
11,25	15,3	32,73
25,0	9,9	20,88

Doświadczenia określające przebieg hydrolizy skrobi w zależności od czasu działania wysokiej temperatury (ciśnienia) podaje tabela 6.

Tabela 6.

4,1825 g s. m. skrobi + 100 ccm $^1/_2$ m regulatora cytryn. kleikowałem przez 3 min. we wrzącej łaźni wodnej, po czym ogrzewałem przy ciśnieniu 8 atm. Po hydrolizie uzupełniałem do 150 ccm i badałem.

Czas hydrol. w godz.	p_H roztw. skrobi		Rm płynu shydrol.	pozorna ilość polisacharydu po inwersji	Reakcja jodowa	Reakcja alkoholowa
	przed hydrol.	po hydrol.				
2	7,0	7,2	10,0	85,72	niebieska	duży osad
3	7,0	7,7	9,55	77,33	„	„ „
5	7,15	8,0	16,67	70,49	„	„ „
7	7,10	8,1	22,99	57,7	ciemno-fiolet.	„ „
10	7,40	8,0	26,25	32,73	brunatno-czerwona	jeszcze wyraźny osad

Jak widać z tabeli 6, ogrzewanie skrobi w 8 atm. z regulatorami powoduje przesunięcie reakcji płynów shydrolizowanych z pH 7,0 do pH ok. 8,0. Ponieważ mogłoby zachodzić przypuszczenie, że hydroliza skrobi w tych warunkach idzie pod działaniem tej małej ilości jonów OH', wytworzonych w płynie shydrolizowanym i że hydroliza ta może być charakterystyczną dla ich działania, przeprowadziłem próby hydrolizy skrobi z dodatkiem $CaCO_3$. $CaCO_3$ przesuwa reakcję roztworu hydrolizowanego na słabo alkaliczną ok. pH 9,0. Wyniki tych prób podaje tabela 7.

Jak widać hydroliza pod działaniem jonów OH' idzie szybciej niż w reakcji obojętnej, także rodzaj powstających substancyj, jak wynika z Rm i pozornej ilości polisacharydu, jest inny.

W celu określenia różnic w przebiegu hydrolizy skrobi wodą pod ciśnieniem w reakcji obojętnej (tabela 6) i kwaśnej [1]) (tab. 2) przeprowadziłem wydzielenie alkoholem dwu produktów: 1) hydrolizy skrobi w reakcji obojętnej w obecności regulatorów przez 10 godz., w 8 atm. (170° C) i 2) hydrolizy skrobi wodą w 150° C przez 10 godz. w reakcji kwaśnej.

Tabela 7.

4,1825 g s. m. skrobi + 3 g $CaCO_3$ + 100 ccm wody ogrzewałem do 8 atm. Po hydrolizie uzupełniałem do 150 ccm. pH płynu shydrolizowanego wynosiło ok. 9,0.

Czas hydrol. w godz.	R_m	Pozorna ilość polisacharydu po inwersji	Reakcja jodowa	Reakcja alkoholowa
5	37,65	65,26	brun.-czerw.	powstaje osad
10*)	29,98		bezbarwna	ujemna

W pierwszym przypadku: 15,9 g skrobi natur. ogrzewane z 400 ccm regulatora cytryn. $^1/_2$ m o pH 7,25, dało po dwukrotnym wytrąceniu alkoholem 22,25 g preparatu dekstryn o 18,98% czystej dekstryny (duże zanieczyszczenie z substancyj regulujących). Wydajność za tym czystej dekstryny (4,223 g) w stosunku do wyjściowej skrobi wynosiła 26,56%.

W drugim przypadku: 7,95 g skrobi natur. dało po dwukrotnym wytrąceniu alkoholem 4,05 g preparatu o 81,3% węglowodanu (czystej dekstryny). Zatym wydajność czystej dekstryny (3, 2926 g) w stosunku do wyjściowej skrobi wyniosła 41,42%.

Porównanie własności tych dwu dekstryn podaje tabela 8.

Tabela 8.

Dekstryna z hydrolizy	Redukcyjność własna w % red-glukozy	Stosunek ciężarów*) drobinowych	Reakcja jodowa
10 godz. w 8 atm. (170°) reakcja obojętna	2,01	7,3	fiolet.-nieb. do czerw.-fiolet.
10 godz. w 150° reakcja kwaśna	14,52	1,0	brun.-czerw.

Ze względu na interesujące własności wyżej podanego preparatu dekstrynowego z ogrzewania w 8 atm. a zawierającego tylko ok. 19%

*) W doświadczeniu tym zrobiłem również próbę na obecność glukozy w płynie shydrolizowanym przez wytrącenie osazonów. Próba dała wynik ujemny, stwierdzając brak glukozy (wzgl. znaczniejszej ilości tejże).

*) Przybliżony ciężar drobinowy, obliczony na podstawie redukcyjności własnej preparatu, oznaczonej metodą Bertranda, w założeniu że jest jedna grupa redukująca w drobinie dał dla preparatu pierwszego ciężar drobinowy ok. 9000, dla preparatu drugiego ok. 1200.

s. m. węglowodanu, próbowałem preparat ten odczyścić od substancyj mineralnych, przy pomocy dializy.
10,24 g surowej dekstryny dializowałem przez 5 dni przez pergamin wobec wody destyl. Po dializie wytrąciłem ponownie dekstrynę. Otrzymałem 3,18 g preparatu dekstrynowego. Preparat ten wykazał następujące własności: zawartość s. m. węglowodanu — 34,74% (hydroliza HCl). Reakcja jodowa preparatu: czerwona. Ilość popiołu nieługowanego (bezwęglanowego) — 25,28%.

Jak z tego widać dializa preparatu poprawiała tylko nieznacznie jego czystość.

Ze względu na dużą zawartość substancyj regulujących w preparatach dekstryn, otrzymanych z hydrol. w reakcji obojętnej, przed badaniem ich rozkładu pod działaniem beta-amylazy, przeprowadziłem próbną hydrolizę enzymatyczną skrobii rozpuszczalnej w obecności regulatorów, aby stwierdzić wpływ ich na ilościowy przebieg hydrolizy.

Przebieg doświadczenia: 1,000 g s. m. skrobi rozpuszczalnej Lintnera, rozpuściłem w ok. 70 ccm 1/2 m regulatora cytryn. dodałem 5 ccm wyciągu jęczmiennego (200 jedn. wg. Lintner-Syniewskiego (l. c.)) uzupełniłem do 100 ccm regulatorem i scukrzałem w 20° C. Do analizy pobierałem po 10 ccm po 1 i 2 godz. hydrolizy. Uprzednio przeprowadziłem próby kontrolne na redukcyjność własną skrobi rozp. (a) i wyciągu jęczmiennego (b). Próby kontrolne zestawiłem następująco:
a) — 1,000 g s. m. skrobi rozpuszczalnej rozpuściłem w 100 ccm wody i w 10 ccm oznaczyłem redukcyjność. Zużyłem 0,7 ccm $KMnO_4$ 1/10 n.
b) — 5 ccm powyżej użytego wyciągu jęczm. rozcieńczyłem do 100 ccm i w 10 ccm oznaczyłem redukcyjność. Zużyłem 1,3 ccm $KMnO_4$ 1/10 n.
Scukrzenie po 1 godz. 10 ccm redukowało 11,85 ccm $KMnO_4$.
Scukrzenie po 2 godz. 10 ccm redukowało 11,80 ccm $KMnO_4$.

Scukrzenie zatym po uwzględnieniu poprawek na redukcyjność własną skrobi i wyciągu wyniosło 60,9% Rm. pH roztworu z regulatorem wynosiło 7,2. Z doświadczenia wynika, że substancje regulujące w tych warunkach nie wywierają wpływu na stopień granicznej hydrolizy skrobi rozpuszczalnej pod działaniem beta-amylazy. Badanie zatym odnośnych dekstryn z ogrzewania w 8 atm., zawierających substancje regulujące, mogło dostarczyć danych, charakteryzujących samą substancję węglowodanową.

Hydroliza enzymatyczna dekstryn z ogrzewania skrobi w reakcji obojętnej pod ciśnieniem 8 atm.

Hydrolizie poddałem dekstrynę z 5 i 10 godz. ogrzewania w 8 atm. Wyniki podaje tabela 9.

Tabela 9.

0,8850 g s. m. dekstryny z 5 wzgl. 10 godz. ogrzewania w 8 atm. rozpuściłem w 70 ccm wody, dodałem 5 ccm wyciągu jęczmiennego (o sile 200 jedn. (l. c.)) i uzupełniłem do 100 ccm. Oo oznaczenia scukrzenia brałem 10 ccm płynu, pH roztworu 7,7. Poprawka na redukcję własną dekstryny — 0,65 ccm $KMnO_4$. Poprawka na redukcyjność wyciągu — 1,5 ccm $KMnO_4$.

Rodzaj dekstryny	scukrzenie po upływie godzin					
	1 godz.		2 godz.		3 godz.	
	ccm $KMnO_4$	R_m	ccm $KMnO_4$	R_m	ccm $KMnO_4$	R_m
10 godz. ogrzew.	11,65	58,50	11,70	58,75	11,60	58,10
5 godz. ogrzew.	10,10	56,49	—	—	—	—

Zachowanie się preparatów amyloamylozy, erytroamylozy, amylopektyny (dekstryny granicznej beta) oraz skrobi naturalnej w czasie hydrolizy przy 8 atm. ciśnienia w reakcji obojętnej, przedstawiają wyniki tabeli 10 i 11.

Tabela 10.

1,5000 g s. m. każdego z preparatów + 30 ccm 1/2 m regulatora cytryn. o pH 7,3 ogrzewałem przez 3 min. we wrzącej łaźni wodnej, po czym ogrzewałem przez 10 godz. w 8 atm. ciśnienia. Po hydrolizie uzupełniałem do 50 ccm i badałem.

Rodzaj preparatu	p_H po hydrol.	R_m	Ilość polisachar. w hydrolizacie	Reakcja jodowa	Reakcja alkoholowa
skrobia naturalna	7,7	25,27	25,20	brun.-czerw.	wyraźne zmętnienie
amylopektyna	7,9	23,27	25,20	ciemn.-czerw.	„ „
amyloamyloza	7,88	29,10	17,04	brązowa	ślady zmętnienia
erytroamyloza	8,0 (powyżej)	26,20	25,38	krwisto-czerwona	wyraźne zmętnienie

Tabela 11.

Oznaczenia jak w tabeli 10, tylko czas ogrzewania 7 godzin.

Rodzaj preparatu	p_H po hydrol.	R_m	Ilość polisachar. w hydrolizacie	Reakja jodowa	Reakcja alkoholowa
skrobia naturalna	7,4	29,50	37,26	czerw.-fioiet.	słaba opalescencja
amylopektyna	7,6	28,25	38,25	„ „	wyraźna opalescencja
amyloamyloza	7,6	32,35	24,39	czerwona	brak
erytroamyloza	7,8	30,75	41,22	czerw.-fiolet.	zmętnienie

Preparaty amylo- i erytro-amylozy, amylopektyny oraz skrobi naturalnej poddałem następnie równoległej hydrolizie pod ciśnieniem w reakcji kwaśnej. Różnice w hydrolizie poszczególnych preparatów podaje tabela 12.

Tabela 12.

0,5 g s. m. każdego z preparatów + 10 ccm 1/10 m regulatora cytryn. o pH 3,8 ogrzewałem przez 3 min.. we wrzącej łaźni wodnej, a po tym 10 godz. do 140° C. Po hydrolizie uzupełniłem do 50 cm i badałem:

Rodzaj preparatu	R_m	Reakcja jodowa	Reakcja alkoholowa
skrobia naturalna	66,90	brun.-czerw.	brak
amylopektyna	58,60	czerw.-brunatna	słaba opalescencja
amyloamyloza	70,50	brun.-czerw.	brak
erytroamyloza	65,80	czerw.-brunatna	słaba opalescencja

OMÓWIENIE WYNIKÓW

Oceniając wyniki hydrolizy amylopektyny wodą pod ciśnieniem, a następnie beta-amylazą (tab. 2), należy przede wszystkim uwzględnić rodzaj substancji skrobiowej, jaki przedstawia owa amylopektyna (dekstryna graniczna z działania beta-amylazą). Substancja ta jest polisacharydem o rozgałęzionej budowie makrodrobiny, w którym pod działaniem beta-amylazy nastąpiło skrócenie przede wszystkim łańcuchów bocznych (produkt jest jeszcze wysokodrobinowy o reakcji jodowej niebieskiej).

Hydroliza tej amylopektyny wodą przy 150° C jako hydroliza kwasowa, rozbija jej drobinę w różnych miejscach, odłączając równocześnie cały organicznie związany kwas fosforowy. Jak wskazują wyniki tabeli 2 ,rozbicie drobiny idzie tutaj przede wszystkim przez odcięcie części odgałęzień bocznych (znaczna redukcyjność), a dalej przez rozbicie łańcucha głównego drobiny amylopektynowej, pomiędzy odgałęzieniami (reakcja jodowa i alkoholowa).

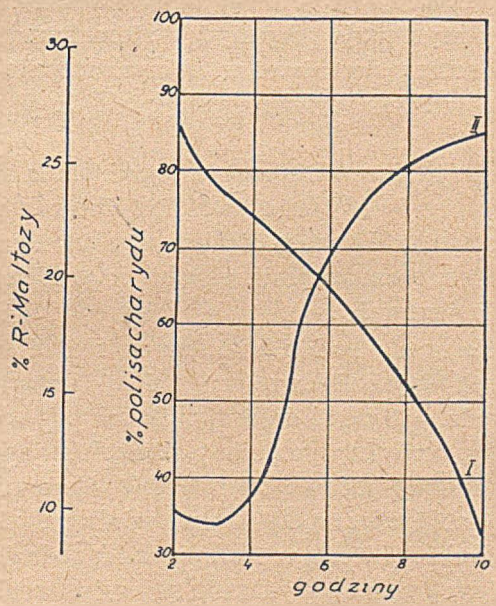
Odłączenie łańcuchów bocznych u początku odgałęzienia nie występuje wcale lub tylko w nielicznych przypadkach, gdyż wtórna hydroliza beta-amylazą nie daje silnego scukrzenia (do 55,08 Rm) pozostawiając jeszcze nowe makrodrobiny o budowie rozgałęzionej.

Hydroliza zatym beta-amylazą zmienionych w ten sposób drobin amylopektyny nie idzie zbyt daleko, a tylko do osiągnięcia nowego stadium dekstryn granicznych, o rozgałęzionej budowie drobiny, odpornej na działanie hydrolityczne enzymu.

Potwierdza się ponadto fakt, że całkowite rozbicie estru fosforoskrobiowego w czasie ogrzewania z wodą pod ciśnieniem, nie daje substancji rozkładalnej działaniem beta-amylazy ilościowo do maltozy.

Jeśli użyć ½ m regulatorów fosforanowych albo cytrynianowych o pH ok. 7,0 i ogrzewać skrobię przez 10 godz. pod ciśnieniem 8 atm., ulega skrobia silnemu rozkładowi hydrolitycznemu. Przebieg hydrolizy wygląda podobnie, gdy użyć regulatorów cytrynianowych i fosforanowych, wyklucza to zatym specyficzność działania samej substancji regulatora w procesie hydrolizy.

Jak widać z tabeli 6, hydroliza przebiega stopniowo w zależności od czasu działania wysokiej temperatury, przy czym na skutek tej ostatniej, pozorna ilość „polisacharydu" (wyliczona z pozornej glukozy po inwersji x 0,9 w % s. m. skrobi) w płynie hydrolizowanym silnie się zmniejsza, dochodząc po 10 godz. działaniu do 32,73% wyjściowej skrobi. (Patrz wykres).



Rys. 1.

I — Spadek pozornej ilości polisacharydu w hydrolizacie.
II — Redukcyjność hydrolizatu w % R-maltozy.

Redukcyjność płynów wahająca się w granicach 10 do 26% Rm wzrasta z długością czasu hydrolizy, wygląda zatym tak, jak gdyby cały oddzielony od substancji skrobiowej produkt, ulegał zupełnemu rozkładowi, dając substancje, posiadające słabą własność redukcyjną. W czasie hydrolizy

tworzą się także substancje, przesuwające pH roztworów w kierunku słabo alkalicznym. (7 godz. hydroliza powoduje przesunięcie pH z 7,0 na pH 8,1).

W celu bliższego scharakteryzowania procesu hydrolizy skrobi w reakcji obojętnej, korzystnym jest porównanie jej z hydrolizą kwasową skrobi, tak pod działaniem kwasu solnego, jak i przy rozkładzie wodą pod ciśnieniem.

Jak wynika z pracy A. Tychowskiego i autora [11]), działanie 15% HCl na skrobię w temper. pokojowej, przy odpowiednio długim czasie działania kwasu, wytwarza całą skalę produktów równocześnie od glukozy, poprzez bardzo niskie dekstryny, achroodekstryny, amylodekstryny, do skrobi rozpuszczalnej. Część niższych dekstryn przechodzi przy tym działaniu do wyciągu kwasu solnego.

Fakt, że poszczególne skrobie rozpuszczalne (1, 10, 20, 30 dniowe działanie 15% HCl) i preparaty dekstryn, rozpuszczone w HCl nie wykazują różnic w hydrolizie beta amylazą, nasuwa przypuszczenie, że hydroliza HCl nie segreguje substancji skrobiowej na zasadzie różnic w strukturze makrodrobiny, jak to występuje przy hydrolizie enzymatycznej, lecz rozkłada poszczególne drobiny skrobiowe w różnym stopniu w zależności od łatwości dostępu jonów H' do drobiny, względnie do pewnej części składowej tejże.

Przebieg hydrolizy kwasowej, podczas ogrzewania skrobi w autoklawie z wodą jest podobny do hydrolizy z HCl, tylko rozsegregowanie substancyj jest tutaj mniejsze (różnice w ciężarze drobinowym poszczególnych składników) na skutek rozpuszczenia skrobi w wodzie pod ciśnieniem i ułatwienia działania jonów H'.

Hydroliza skrobi wodą pod ciśnieniem w reakcji obojętnej, wobec regulatorów, ma przebieg jakościowo inny niż hydroliza kwasowa. Nawet przy hydrolizie 10 godz. w 8 atm., dającej tylko ok 25% substancji wytrącalnej 96% alkoholem, produkt wydzielony alkoholem jest stosunkowo wysokodrobinowy, ma reakcję jodową od niebiesko-fioletowej do fioletowo-czerwonej i redukcyjność własną 2,01% red. glukozy. Dekstryna, otrzymana przy hydrolizie skrobi wodą w 150° przez 10 godz. z wydajnością ok. 40% na s. m. skrobi wyjściowej, wykazuje natomiast reakcję jodową brunatno-czerwoną i redukcyjność własną 14,52% red. glukozy. (tab. 8). Stosunek zatym ciężarów dorbinowych tych dwu dekstryn, obliczony z redukcyjności własnej wynosi jak 7,3 : 1.

Należy zatem przyjąć, że hydroliza substancyj skrobiowych wodą w reakcji obojętnej przebiega w ten sposób, że woda atakuje makrodrobiny, postępując od ich krańców ku środkowi i rozkładając w ten sposób przede wszystkim amylozy (patrz także tab. 11). Woda natomiast nie atakuje od początku hydrolizy wiązań międzyglukozowych, znajdujących się w środku głównego łańcucha względnie łańcuchów bocznych u drobin ery-

troamyloz, otrzymano wysoko drobinowe produkty hydrolizy końcowej), w odróżnieniu od hydrolizy kwasowej substancyj skrobiowych pod działaniem jonów H'.

Prawdopodobnie różnica ta spowodowana jest większymi wymiarami drobiny wody w porównaniu z jonem H' i przyleganiem odgałęzień łańcuchowych, do głównego, centralnego, łańcucha makrodrobiny skrobiowej.

Hydroliza skrobi wodą w reakcji obojętnej wykazuje zatem w sposobie atakowania drobiny podobieństwo do rozkładu skrobi pod działaniem beta amylazy. Ta ostatnia bowiem, atakuje również drobiny od krańców, pozostawiając jako dekstrynę graniczną, wysokocząsteczkowy produkt o niebieskiej reakcji jodowej.

Podobieństwo to nie jest jednak zbyt daleko idące, gdyż rozkład graniczny beta amylazą, wyżej wymienionej dekstryny ,otrzymanej z 10 godz. rozkładu skrobi w 8 atm. (M ok. 9000) w reakcji obojętnej, dał scukrzenie wynoszące 58,5% Rm, a więc wynik zbliżony do rozkładu granicznego skrobi naturalnej (tab. 9).

Wyniki tabeli 10 i 11 wykazują, że amyloamyloza ulega znacznie silniejszemu działaniu rozkładczemu, aniżeli erytroamyloza, amylopektyna (beta dekstryna graniczna) i skrobia naturalna.

W czasie roztrząsania tych wyników, ważne jest rozpatrzenie się w charakterze chemicznym amylo i erytroamyloz. Zasadniczą kwestią jest stwierdzenie, czy różnice budowy amylo i erytrosubstancyj, powodujące różny stopień ich hydrolizy, występują już w skrobi naturalnej, czy też powstają w czasie ich otrzymywania ze skrobi naturalnej, przez ogrzewanie w 120°, względnie samą elektrodializą. Zagadnienie to jest jednoznaczne ze stwierdzeniem, czy amylo i erytrosubstancje występują jako składowe substancje skrobi naturalnej.

Na podstawie prac W. S. Reicha i A. F. Damanskiego [12]), przyjmujących, że amyloza nie jest częścią składową skrobi naturalnej, a produktem hydrolizy i że amylopektyna, przez ogrzewanie z wodą w 120°, przechodzi na produkt o własnościach amylozy, należałoby się spodziewać, że erytroamyloza będzie się podobnie rozkładać przy hydrolizie wodą w reakcji obojętnej, jak amyloamyloza, a może nawet silniej, że względu na dłuższy czas działania temp. 120°, przy procesie jej otrzymywania. Otrzymywanie bowiem amyloamyloz i erytroamyloz ze skrobi polega na kilkakrotnym powtórzeniu tej samej metody ogrzewania do 120° i elektroforezie. Erytroamylozy powinny by również z tego samego powodu wykazywać takież same wzgl. większe różnice przy hydrolizie w odniesieniu do skrobi naturalnej, jak amyloamyloza. Wyniki hydrolizy nie potwierdzają jednak tych przypuszczeń. W podanych bowiem doświadczeniach amyloamylozy rozkładają się przy hydrolizie wodą w reakcji obojętnej,

znacznie silniej od skrobi naturalnej i erytrosubstancyj, a te ostatnie wykazują prawie identyczny stopień rozkładu ze skrobią naturalną.

Dowodzi to zatym, że amyloamylozy nie są produktem hydrolizy substancji skrobiowej. Amylo i erytroamylozy muszą się różnić między sobą w budowie drobiny, jednakowoż różnice te nie powstają dopiero w czasie procesu ich wydzielenia ze skrobi, lecz istnieją już w naturalnym ziarnie skrobiowym.

Należy tu jeszcze wymienić pracę J. Szpera i St. Szpera [12]), którzy podają, że przy badaniu roztworów skrobi, gotowanych pod ciśnieniem, należy brać pod uwagę fakt powstawania laktonów.

Znacznie silniejsza hydroliza amyloamylozy w reakcji obojętnej pod ciśnieniem w porównaniu z hydrolizą skrobi naturalnej z jednej strony, a podobna intensywność między skrobią naturalną a erytroamylozą z drugiej strony, wyklucza tu jednak możliwość tłumaczenia różnic w zachowaniu się tych substancyj w czasie hydrolizy, faktem powstania laktonów.

Różnice w zachowaniu się amylo i erytroamyloz w czasie hydrolizy w reakcji obojętnej, znajdują dobre wytłumaczenie w różnicy makromolekularnej budowy ich drobin. Różnice te określili dla skrobi kukurydzianej K. H. Meyer, M. Wertheim i P. Bernfeld [14]), przyjmując, że amylozy mają budowę nierozgałęzioną, a amylopektyny rozgałęzioną.

Wciągając do rozważań wyniki otrzymane przy rozkładzie amylo i erytrosubstancyj wodą w reakcji obojętnej, określam różnice w budowie amylo i erytroamyloz ze skrobi ziemniaczanej następująco:

Makrodrobiny amyloamyloz mają budowę łańcuchową prostą względnie mniej rozgałęzioną, aniżeli drobiny erytroamyloz. Te ostatnie mają krótsze drobiny o większej ilości rozgałęzień i o takim ich ułożeniu (np. leżącym bardzo blisko głównego łańcucha drobiny), że łańcuch główny jest chroniony przed działaniem hydrolizującym wody, (hydroliza wodą pod ciśnieniem w reakcji obojętnej), względnie przed działaniem beta amylazy. Poza tym drobiny amyloamyloz są silniej uwodnione niż erytroamylozy, jak to stwierdza M. Samec.

Hydroliza kwasowa preparatów amyloamylozy, erytroamylozy, skrobi natur. i amylopyktyny, przeprowadzona w obecności regulatorów 1/10 n., przy pH 3,80, wykazała tylko małe różnice między amylo i erytrosubstancjami. (Tabela 12). Jak stąd wynika działanie hydrolizujące jonów $H^{\cdot}$ wykazuje małą zależność od różnic w budowie makrodrobinowej amylo i erytrosubstancyj. Ciekawy jest fakt, wyraźnie słabszej hydrolizy amylopektyny w porównaniu z amylo i erytroamylozą. Zjawisko to można tłumaczyć występowaniem u amylopektyny (beta dekstryny granicznej), krótszych łańcuchów bocznych, aniżeli np. u erytroamylozy (patrz omówienie wyników cz. I, tabl. 2) i trudniejszym hydrolizowaniem ich przez jony $H^{\cdot}$.

ZESTAWIENIE WYNIKÓW

1. Badałem dekstrynę graniczną (tj. wg. A. Tychowskiego— amylopektynę), otrzymaną działaniem beta amylazy na czystą skrobię ziemniaczaną, hydrolizując ją wodą pod ciśnieniem w temp. 150° przez 10 godz. W roztworze shydrolizowanym oznaczałem redukcyjność, reakcję jodową i alkoholową, oraz poddawałem go wtórnemu scukrzeniu beta amylazą w temp. 20° C. Scukrzenie (Rm) oznaczałem po 1 i po 6 godz. działania beta amylazy.

Opracowałem dalej metodę hydrolizy skrobi ziemniaczanej wodą w reakcji obojętnej, pod ciśnieniem 8 atm., przy użyciu 1/2 m regulatorów pH. Czas ogrzewania zmieniałem od 2 do 10 godzin. W płynach shydrolizowanych oznaczałem pH, redukcyjność wprost, redukcyjność po inwersji z HCl (wyrażając ją w pozornej ilości polisacharydu), reakcję jodową i alkoholową.

Hydrolizowałem również skrobię w reakcji słabo alkalicznej dodając zamiast regulatorów, $CaCO_3$, pod ciśnieniem 8 atm. ogrzewając przez 5 i 10 godzin. Płyn shydrolizowany badałem jak wyżej, oraz za pomocą osazonów, na obecność glukozy.

Wydzieliłem alkoholem dwa produkty: 1) hydrolizy skrobi ziemniaczanej w reakcji obojętnej w obecności regulatorów ogrzewając przez 10 godz. w 8 atm. (170° C) i 2) hydrolizy skrobi w 150°, przez 10 godz.(reakcja kwaśna). W otrzymanych dekstrynach oznaczałem reakcję jodową, redukcyjność własną w % pozornej glukozy na s. m., a z tej względny stosunek ciężarów drobinowych tych dekstryn. Przeprowadziłem również scukrzenie beta amylazą w 20° dekstryn z hydrolizy skrobi w reakcji obojętnej.

Metodę rozkładu w reakcji obojętnej, wobec 1/2 m regulatorów cytrynianowych, przy ciśnieniu 8 atm. użyłem do badania równoczesnego następujących preparatów skrobi ziemniaczanej: skrobi naturalnej, dekstryny granicznej z działania beta amylazą (amylopektyny A. Tychowskiego), amyloamylozy i erytroamylozy M. Sameca. Czas ogrzewania wynosił 10 i 7 godzin. W roztworach shydrolizowanych oznaczałem jak powyżej: pH, redukcyjność wprost (Rm), redukcyjność po inwersji, reakcję jodową i alkoholową.

Preparaty amylo i erytroamylozy, amylopektyny, oraz skrobi naturalnej poddałem następnie równoczesnej hydrolizie w 140°C., przez 10 godzin, wobec 1/10 m regulatora cytryn. o pH 3,80. Wpłynach shydrolizowanych oznaczałem redukcyjność wprost, reakcję jodową i alkoholową.

2. Rozbicie drobiny granicznej dekstryny beta, podczas ogrzewania z wodą pod ciśnieniem (150° C), zachodzi przede wszystkim przez odcięcie części odgałęzień bocznych, a dalej przez rozbicie łańcucha głównego dro-

biny amylopektynowej, pomiędzy odgałęzieniami. Odgałęzienie łańcuchów bocznych u początk uodgałęzienia nie następuje wcale, lub tylko w nielicznych przypadkach.

Hydroliza beta amylazą ,tak zmienionych drobin amylopektyny nie idzie zbyt daleko, a tylko do uzyskania nowych dekstryn granicznych, odpornych na dalsze działanie enzymu. Potwierdza się również fakt, że całkowite rozbicie estra fosforoskrobiowego nie daje substancji rozkładalnej działaniem beta amylazy ilościowo do maltozy.

3. Skrobia ziemniaczana, ogrzewana przez 10 godz. pod ciśnieniem 8 atm. z $^1/_2$ m regulatorami cytrynianowymi wzgl. fosforanowymi o pH ok. 7,0 ulega silnemu rozkładowi hydrolitycznemu, przy czym pozorna ilość „polisacharydu" w płynie shydrolizowanym zmniejsza się do 32,7% wyjściowej skrobi. pH roztworu zmienia się nieznacznie na ok. 8,0. Hydroliza przebiega pod działaniem wody i wysokiej temperatury, stopniowo, w zależności od czasu działania wysokiej temperatury.

Przebieg tej hydrolizy skrobi pod ciśnieniem w reakcji obojętnej jest jakościowo inny, aniżeli hydrolizy kwasowej skrobi. Nawet przy daleko posuniętym rozkładzie substancji (np. przy 25% dekstryny w stosunku do wyjściowej skrobi, wytrącalnej z shydrolizowanego roztworu alkoholem), pozostały nierozłożony węglowodan jest stosunkowo wysokodrobinowy (ciężar drob. ok. 9000) ma niską redukcyjność własną (2,01% red. glukozy) i reakcję jodową od niebiesko-fioletowej do fioletowo-czerwonej.

Należy zatem przyjąć, że hydroliza substancyj skrobiowych wodą w reakcji obojętnej przebiega w ten sposób, że woda atakuje makrodrobiny, postępując od ich krańców ku środkowi i rozkładając w ten sposób przede wszystkim amylozy (tab. 11). Woda natomiast nie atakuje od początku hydrolizy wiązań międzyglukozowych, znajdujących się w środku głównego łańcucha, względnie łańcuchów bocznych u drobin erytroamyloz, w odróżnieniu od hydrolizy kwasowej, pod działaniem jonów $H^{\cdot}$.

Prawdopodobnie różnica ta spowodowana jest większymi wymiarami drobiny wody w porównaniu z jonem $H^{\cdot}$, oraz przyleganiem odgałęzień łańcuchowych do głównego, centralnego łańcucha makrodrobiny skrobiowej.

4. Hydroliza skrobi ziemniaczanej wodą w reakcji obojętnej, wykazuje pewne podobieństwo z rozkładem skrobi beta amylazą, ze względu na wysoko drobinowy charakter pozostających nierozłożonych preparatów skrobiowych. Budowa makrodrobinowa końcowych produktów obu rodzajów hydrolizy nie jest jednak identyczną, gdyż hydroliza beta amylazą dekstryny z rozkładu skrobi w reakcji obojętnej, daje scukrzenie wynoszące 58,5% Rm, a więc wynik zbliżony do rozkładu granicznego skrobi naturalnej.

5. Równoległa hydroliza preparatów amylo- i erytroamylozy Sameca, naturalnej skrobi ziemniaczanej i granicznej dekstryny beta w reakcji obojętnej, pod ciśnieniem 8 atm. wykazuje, że amyloamyloza ulega znacznie silniejszemu rozkładowi, aniżeli reszta substancyj (przy 7 godz. hydrolizie w roztworze amyloamyloz znajduje się 24,39% pozornej ilości polisacharydu, podczas gdy u erytroamyloz 41,22%).

Różnice w zachowaniu się amylo i erytroamyloz w czasie hydrolizy w reakcji obojętnej są jeszcze jednym dowodem niejednakowej struktury drobin budujących ziarna skrobi ziemniaczanej. Różnice te w zgodzie z wynikami K. H. Meyera i współpracowników, uzyskanymi dla skrobi kukurydzianej (l. c.), określam dla skrobi ziemniaczanej następująco:

Makrodrobiny amyloamyloz mają budowę łańcuchową prostą, względnie mniej rozgałęzioną, aniżeli drobiny erytroamyloz. Te ostatnie mają drobiny o większej ilości rozgałęzień i o takim ich ułożeniu (np. leżących bardzo blisko głównego łańcucha drobiny), że łańcuch główny jest chroniony przed działaniem hydrolizującym wody (hydroliza wodą pod ciśnieniem w reakcji obojętnej), względnie przed działaniem beta amylazy.

6. Hydroliza kwasowa preparatów amylo i erytroamylozy, skrobi naturalnej i amylopektyny, przeprowadzona z regulatorami 1/10 m przy pH 3,80, pod ciśnieniem w 140° C, wykazała tylko małe różnice między amylo i erytrosubstancjami. Ciekawy jest tutaj fakt wyraźnie słabszej hydrolizy amylopektyny w porównaniu z amylo i erytroamylozą. Zjawisko to należy prawdopodobnie związać z występowaniem u amylopektyny (dekstryny granicznej beta) krótkich łańcuchów bocznych i trudniejszą ich hydrolizą przez jony H'.

Niniejszym wyrażam serdeczne podziękowanie prof. Dr A. Joszt owi za korektę pracy, oraz prof. Dr A. Tychowskiemu za cenne rady i wskazówki udzielane mi w czasie wykonywania powyższej pracy

Pracę niniejszą rozpoczęto w Zakładzie Technologii Rolniczej Politechniki Lwowskiej w Dublanach, a ukończono w Zakładzie Technol. Chem. Przem. Rolnego Politechniki we Wrocławiu.

Summary.

The author has invistigated the hydrolysis of potato starch with beta amylase at room temperature and with neutral or acid buffer solutions under elevated pressure at 140—170°C. The resulting solutions were examineted for their pH, their reducing power, and their reaction with iodine and with alcohol. From the behaviour under further decomposition of the

products of partial hydrolysis such as amylopectine of Tychowski, amylo-amyloee and arythro-amylose of Samec, the author draws some conclusions as to the differences in molecular structure of these substances and the reaction mechanism of hydrolysis in neutral and acid solution under pressure.

PRZYPISY

1) A. Tychowski i S. Masior, Bio. Z. 291. 399. (1937); 2) Ci sami Bio. Z. 292. 218, (1937); 3) A. Tychowski, Bio. Z. 291, 138, (1937); 4) K. H. Meyer i H. Mark, (Aufbau der Hochpolymere, s. 212); 5) H. Staudinger i H. Eilers, Ber. 69, 818, (1936); H. Staudinger i E. Husemann, Ber. 70, 1451, (1937); 71, 1057, (1938); 6) Hopkins, Cope i Green, J. Inst. Brewing 39, 487, (1933); 7) C. S. Hanes New Phytologist 36, 538, (1937); 8) M. Samec, Kolloid Beih. 33, 115, (1931); 9) W. Syniewski, Bio. Z. 158, 87, (1925); M. Samecu. M. Blinc, Kolloid Beih. 47, 376, (1938); 11) A. Tychowski i S. Masior, Bio. Z. 292, 146, (1937); 12) W. S. Reich i. A. F. Damanski, C. R. 196, 1610, (1933); Bull. Soc. Chim. biol. 19, 158, 357, (1937); 13) J. Szper i St. Szper, Trans Faraday Soc. 35, 667, (1939); 14) K. H. Meyer, M. Wertheim i P. Bernfeld, Helv. Chim. Acta. 23, 865, (1940).

POLITECHNIKA ŚLĄSKA BIBLIOTEKA GŁÓWNA W Gliwicach

OD REDAKCJI

NA MOCY UCHWAŁ ZARZĄDU GŁÓWNEGO POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO:

ROCZNIKI CHEMII ZAMIESZCZAJĄ: 1. Prace oryginalne zawierające opisy i wyniki badań nie ogłoszonych poprzednio drukiem, których autorzy (jeden ze współautorów) są członkami Polskiego Towarzystwa Chemicznego, jak również prace wyróżnione i nagrodzone przez Instytucje (Fundacje), będące członkami Towarzystwa. 2. Prace referatowe wygłoszone jako odczyty przez prelegentów zaproszonych przez Zarząd PTCh. Prace ogłoszone w językach obcych mogą być drukowane w Rocznikach Chemii w skróceniu (autoreferaty, referaty). Materiał jest drukowany w kolejności nadsyłania do Redakcji.

Prace badawcze są honorowane w wysokości 5000 zł za całość, notatki laboratoryjne — 2000 zł, prace referatowe — 750 z. za stronicę druku.

AUTORZY proszeni są o możliwie zwięzłe i treściwe pisanie prac z pominięciem w pracach doktorskich szczegółowego omawiania historii i literatury przedmiotu. Zasadnicza praca nie powinna przekraczać 12 str. druku. Redakcja nie może ogłaszać prac dzielonych na części, które nie obejmują całokształtu opracowania opisywanego zagadnienia. Do prac należy dołączyć streszczenie (może być szczegółowe) w języku obcym: angielskim lub francuskim. W wybranym przez autora języku mogą być podane dodatkowo tytuły i nagłówki tablic dołączonych do pracy. Dłuższe streszczenia w językach obcych Redakcja przyjmuje jedynie wtedy, gdy są zupełnie poprawne nie tylko pod względem treści, ale i formy.

PRZYPISY należy podawać na końcu pracy; winny one zawierać początkową literę imienia oraz nazwisko autora pracy, skrócony tytuł czasopisma (według skrótów opracowanych przez „American Chemical Society"), tom oraz początkową stronę pracy, wreszcie rok wydawnictwa w nawiasie jak np.: R. R o b e r s o n, J. Chem. Soc. *94*, 1241 (1909). Prace cytowane parokrotnie winny być podane w przypisach raz jeden, a wszystkie odnośniki do nich posiadać ten sam numer.

AUTORZY proszeni są o nadsyłanie prac do Redakcji w 2 egzemplarzach, pisanych na maszynie na jednej tylko stronie oddzielnych kartek numerowanych. Miejsca na rysunki należy zaznaczać w sposób następujący: [rys. 3]

RYSUNKI, możliwie najprostsze, winny być wykonane starannie, czarnym tuszem na oddzielnych kartkach białego papieru rysunkowego liniami o grubości 1 mm; najmniejsza dopuszczalna wielkość cyfr i liter napisów umieszczonych na rysunkach wynosi 6 mm.

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

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

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

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. 23 1949
N 1.

Tome 23 1949
N 1.

CONTENTS: SOMMAIRE:

COMPTES RENDUS DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE POLOGNE:

Pg.

1. Comptes rendus des séances Générales I
2. Comptes rendus des séances du Conseil d'Administration II
3. Comptes rendus des séances scientifiques VIII
4. Compte rendu de l'activité, Section de Gdansk IX
5. Compte rendu de l'activité, Section de Cracovie IX
6. Compte rendu de l'activité, Section de Lublin XI
7. Compte rendu de l'activité, Section de Lodz XII
8. Compte rendu de l'activité, Section de Pomeranie XIII
9. Compte rendu de l'activité, Section de Poznan XIV
10. Compte rendu de l'activité, Section de Wroclaw XV

PAPERS: MEMOIRES:

1. *W. Świętosławski:* Binary Eutectics Formed by Two Series of Homologs. I 1
2. *W. Świętosławski:* Binary Solid Solutions Formed by a Series of Homologs with One Component. II 7
3. *T. Miłobędzki* and *M. Makulec:* On the Oxidation Products White Phosphorus with Moist Air 14
4. *L. Czerski:* L'etude d'oxydation du cuivre par l'air aux temperature élevées 19
5. *F. Nowotny:* Acide phosphorique dans l'amidon 29
6. *S. Masior:* The Hydrolysis of Potato Starch with Water 43