

10.6.49
R. 1631/19
T. 23 (1949)

Zeszyt 5

ROCZNIKI CHEMII

(ANNALES SOCIETATIS CHIMICAE POLONORUM)

ORGAN
POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO

ZAŁOŻONY PRZEZ
JANA ZAWIDZKIEGO

PRZEWODNICZĄCY KOMITETU REDAKCYJNEGO
WIKTOR KEMULA

REDAKTORZY:
JÓZEF HURWIC i JAN ŚWIDERSKI

19
WARSZAWA 1950

NAKŁADEM POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO
Z ZASIĘKU MINISTERSTWA OŚWIATY

T R E Ś Ć

Przemówienie wygłoszone przez prezesa Polskiego Towarzystwa Chemicznego,
prof. dr Jerzego Suszkę, na posiedzeniu Towarzystwa w dniu 28 kwiet-
nia 1949 r.

WSPOMNIENIA POŚMIERTNE:

- | | Str. |
|---|------|
| 1. <i>Kemula W.</i> : Kazimierz Jabłczyński, krótki zarys życia i pracy | 349 |

PRACE:

- | | |
|---|-----|
| 1. <i>Ciborowski J.</i> : O przewidywaniu wydajności procesów gazowych . . . | 361 |
| 2. <i>Basińska H.</i> : Obliczanie promieni jonowych na podstawie wartości koa-
gulacyjnych hydrozolu chlorku srebra | 380 |
| 3. <i>Winnicki W.</i> : Otrzymywanie podtlenu azotu drogą utleniania amo-
niaku na katalizatorach tlenkowych | 388 |
| 4. <i>Tuszyński K.</i> : Podtlenek azotu jako produkt utlenienia amoniaku na
kontakcie platynowym | 397 |
| 5. <i>Marczewska K.</i> : Studia nad utlenianiem amoniaku powietrzem wzbo-
gaconym w tlen w temperaturach niższych | 406 |
| 6. <i>Illg J.</i> i <i>Smoliński S.</i> : Nowe etery kolaminy, fizjologicznie czynne . . | 418 |
| 7. <i>Illg J.</i> i <i>Smoliński S.</i> : Zmodyfikowany sposób otrzymywania bromku
etylenoftalimidu | 426 |

*Za rozkwit nauki, tej nauki, pracownicy
której, jakkolwiek rozumieją potęgę i znaczenie
ustalonych w nauce tradycji i wykorzystują je
umiejętnie w interesach nauki, nie chcą jednak
być niewolnikami tych tradycji — tej nauki, któ-
ra ma odwagę i zdecydowanie, by łamać stare
tradycje, normy, poglądy, gdy ulegają przedaw-
nieniu, gdy stają się hamulcem dla ruchu postę-
powego — tej nauki, która umie stwarzać nowe
tradycje, nowe normy, nowe poglądy.*

(J. STALIN, toast wzniesiony podczas
przyjęcia na Kremlu 17 maja 1938 r.
dla pracowników szkół wyższych).



ZAUWAŻONE BŁĘDY

W zeszytcie 4 tomu 23 (1949) Roczników Chemii w pracy W. Hermanowicza
zauważono błędy następujące:

Str.	Wiersz	Wydrukowano	Powinno być
263	3 od góry	stała dysocjacji	iloczyn jonowy
263	14 od dołu	10^{-1}	10^1
263	8 „ „	$10^{-6} - 10^{-8}$	$10^6 - 10^8$
275	9 od góry	$m_{H^+} - m_{Na^+} - m_{Cl^-}$	$m_{H^+} + m_{Na^+} - m_{Cl^-}$
275	12 „ „	$m_{H^+} + m_{NaCl} - m_{HCl}$	$m_{H^+} + m_{NaAl} - m_{HCl}$
275	20 „ „	stałą	współczynnik
276	2 „ „	$-paH - 0,5\sqrt{\mu}$	$-paH + 0,5\sqrt{\mu}$
276	14 „ „	$pK'a - 0,5\sqrt{\mu} - \beta\mu$	$pK'a + 0,5\sqrt{\mu} - \beta\mu$
276	8 od dołu	$e_0' e_0''$	$e_1 e_2$
276	1 „ „	$-e_0'' + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}$	$e_0'' + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}$
277	7 od góry	jest potencjałem normalnym HCl , tj. o aktywności równej 1.	jest podstawową siłą elektromotoryczną ogniwa zawierającego HCl o aktywnościach jonów = 1.
277	17 od góry	$Az^2\sqrt{\mu} \frac{1}{1 - a\sqrt{\mu}}$	$Az^2\sqrt{\mu} \frac{1}{1 + a\sqrt{\mu}}$
277	20 „ „	$Az^2\sqrt{\mu} - Az^2 a (-1 + a\mu^{1/2} - a^2\mu \dots$	$Az^2\sqrt{\mu} - Az^2 a \mu (-1 + a\mu^{1/2} - a^2\mu \dots$
277	2 od dołu	$-A\sqrt{\mu}$	$-A\sqrt{\mu} \pm \beta_H + \mu \pm \beta_{Al} - \mu \pm \beta_{HAl} \mu$
279	22 od góry	wielkich	wszelkich
283	6 „ „	Uniwersalna stała	współczynnik
283	7 „ „	$pK''a$	$pK'a$
283	10 „ „	$p'Ka$	$pK'a$
297	10 „ „	$-\frac{\Delta H}{RT^2}$	$\frac{\Delta H}{RT^2}$
298	Tablica 16	$\Delta \lg Ka$	$-\Delta \lg Ka$
298	3 od dołu	$-\frac{\Delta H}{RT^2}$	$\frac{\Delta H}{RT^2}$
299	5 „ „	$-\frac{\Delta H}{RT^2}$	$\frac{\Delta H}{RT^2}$

PRZEMÓWIENIE WYGŁOSZONE PRZEZ PREZESA
POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO
Prof. Dr JERZEGO SUSZKĘ
NA POSIEDZENIU TOWARZYSTWA
w dniu 28 kwietnia 1949 r.



KOLEŻANKI I KOLEDZY! KOCHANA MŁODZIEŻY!

Pamiętamy i dobrze pamiętać będziemy, a przyszłym pokoleniom prześlemy obrazy tych straszliwych klęsk, jakie spadły w 1939 r. na bezbronny lud, obrazy zniszczonych, miejscami zrównanych z ziemią miast, spalonych osiedli, zdruzgotanych fabryk i warsztatów pracy, obrazy przepędzanych z miejsca na miejsce tłumów ludzi, więzionych i torturowanych bojowników o wolność, obrazy Oświęcimia, Trebinki i wszystkich innych katowni faszystowskich, obrazy zbrodniczych, rzekomo naukowych doświadczeń, obrazy szubienic i krematoriów. Z tymi obrazami związane są miliony istnień ludzkich, straconych w miejscach kaźni i śmierci, istnień, których nikt narodowi naszemu nie zwróci.

Nie ma chyba człowieka na ziemiach naszych, który by o obrazach tych mógł zapomnieć lub mówić bez śmiertelnego przerażenia. Nie ma też chyba u nas obywatela, który by był tak beztroski i niepoczytalny, by nie rozumiał, że groźba nowej wojny jest zapowiedzią takich samych, a może potworniejszych jeszcze mąk i cierpień, niż te, które niemal dosłownie wczoraj rozegrały się na terenach naszego kraju.

Dlatego wszyscy my — starzy i młodzi, ci, co szczęśliwie uszli z życiem i zdrowiem z ówczesnego piekła, i ci, co pozostali jako kaleki, a często jako strzępy człowieka, my wszyscy, robotnicy, chłopci i inteligencja pracująca — wzdygamy się na myśl o nowej wojnie.

W dawnej Polsce sformułowano osławione przysłowie: „mądry Polak po szkodzie“. Historia nasza dowodzi jednak, że przysłowie nie tylko nie było przesadą, ale że Polak nawet ze szkody nie umiał się uczyć. Przeszło stuletnia niewola nie nauczyła nas prawie niczego. Dopiero straszliwe katusze przebyte w ostatniej wojnie zdołały zmienić sposób myślenia Polaków.

Pokój i możliwość twórczej pracy — oto hasła, którymi naród nasz musi się kierować. Warunki mamy pomyślne; jesteśmy bowiem dziś w tym położeniu, że imperialistycznym podżegaczom wojennym przeciwstawia się wielka potęga obozu pokoju ze Związkiem Radzieckim na czele.

Chcemy pracy i pokoju. W szczególności, jeśli idzie o naszą rzeszę chemików, to już na Zjeździe we Wrocławiu, we wrześniu roku ubiegłego

daliśmy wyraz naszej przemożnej woli do pracy nad odbudową Kraju. Na takim stanowisku stanęliśmy i stać chcemy nadal. Podkreślając olbrzymie znaczenie badań chemicznych dla kultury narodu oraz dla przemysłowego i rolniczego rozwoju Kraju, wezwaliśmy i wzywamy coraz donioślej wszystkich naszych kolegów i towarzyszy pracy, by zwielokrotnili swoje wysiłki dla rozwoju nauki, dla przygotowywania nowych kadr pracowników i doksztalcania fachowców.

Na ręce Obywatela Prezydenta złożyliśmy i składamy ponownie przyrzeczenie nieoszczędzania sił w wytężonej pracy dla nauki i przemysłu chemicznego, w dążeniu do jak najszybszej odbudowy i rozbudowy Polski Ludowej.

W tej pracy chcemy współpracować wszyscy: robotnicy, chłopi i inteligencja pracująca, bez względu na to, czy należymy do partii, czy też jesteśmy bezpartyjni.

Pracujemy i wierzymy, że dożyjemy chwili, gdy bez wyzysku człowieka przez człowieka w demokratycznej harmonii zapanuje powszechny dobrobyt. Odbudowujące się miasta, dźwigające się z gruzów osiedla, pracujące w coraz szybszym tempie fabryki i warsztaty, Wystawa Ziem Odzyskanych, a ostatnio Targi Poznańskie — oto zapowiedzi, że do tego celu zdążamy szybkimi krokami.

Walka z wszelkimi objawami odradzania się i panowania imperializmu, który w konsekwencji prowadzi do wojny, musi być stałym naszym dążeniem. Tej walce się nie sprzeniewierzymy. Dążenie do pokoju jest już dziś wielką siłą na świecie, my chcemy dorzucić nasz wkład do utrwalenia tej siły.

My, chemicy polscy, chcemy stać wytrwale w obozie orędowników pokoju. Niech nikt nie mówi, że wobec tych olbrzymich rzesz walczących o pokój jest nas tylko garstka i że głos nasz nie ma znaczenia. Każdy głos jest pożyteczny w ogólnym chórze obrońców pokoju.

I jeżeliśmy się dziś tutaj tłumnie zeszli, by zmanifestować naszą wolę pokoju, to w tym przekonaniu, że i nasz głos coś zaważy i że ten głos nasz będzie poparciem wysiłków pokojowych, zmierzających do trwałego zapewnienia nam wszystkim spokojnej, twórczej pracy dla dobra nauki i dla podźwignięcia Kraju do wyżyn ogólnego dobrobytu.

Niech żyje i urasta w dalsze siły wielki obóz demokratyczny, dążący wytrwale do powszechnego, braterskiego pokoju!

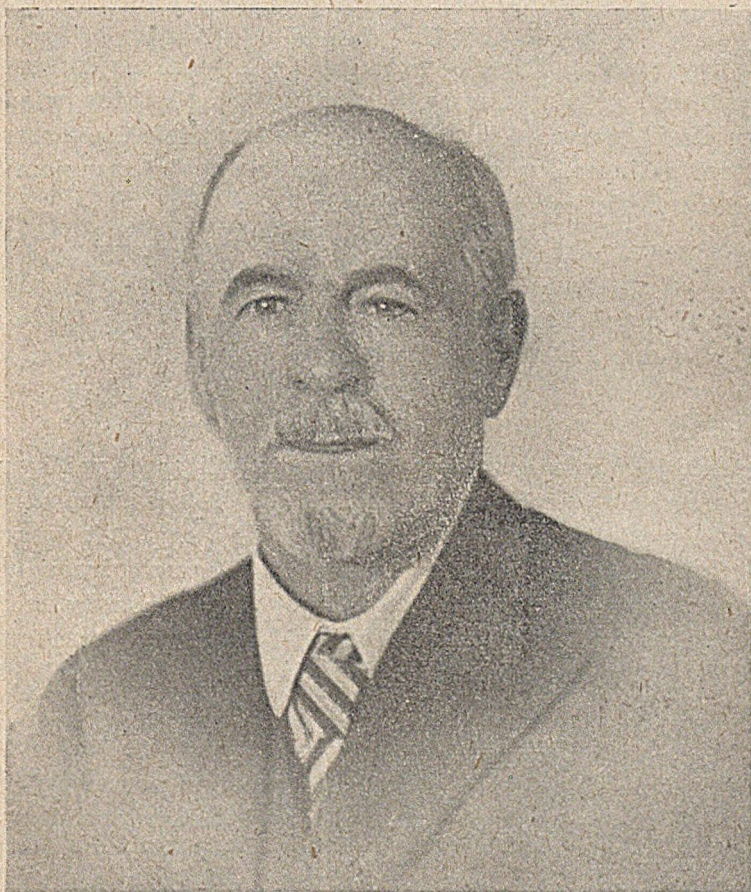
WIKTOR KEMULA

KAZIMIERZ JABŁCZYŃSKI

(1869 – 1944)

KRÓTKI ZARYS ŻYCIA I PRACY

NOTICE NÉCROLOGIQUE



Pięć lat minęło od chwili, kiedy zakończył życie K a z i m i e r z J a b ł c z y Ń s k i, wybitny chemik i uczonek polski. Okres studiów i działalności J a b ł c z y Ń s k i e g o obejmuje początek i wspaniałe rozwój chemii fizycznej, tej tak ważnej dziedziny chemii, pod której wpływem K. J a b ł c z y Ń s k i prowadził swe badania.

Kazimierz Jabłczyński urodził się w Warszawie dnia 25 marca 1869 roku, z ojca Michała i matki Emilii.

Po przejściu przez szkołę średnią w Warszawie i zdaniu egzaminu państwowego w Szwajcarii K. Jabłczyński rozpoczął w 1889 studia w Politechnice Zurychskiej na Wydziale Chemicznym, który ukończył w 1892 r. Po powrocie do Kraju zakłada Jabłczyński w Warszawie, wspólnie z kolegami, laboratorium chemiczno-analityczne w Alejach Jerozolimskich i prowadzi je do roku 1901. W tym roku obejmuje współredaktorstwo „Chemika Polskiego“, pierwszego od lat czasopisma chemicznego w zaborze rosyjskim. Z tego stanowiska Jabłczyński ustąpił w roku 1905. Przez pięć lat pracy redakcyjnej zapelniał Jabłczyński nieraz po pół numeru „Chemika Polskiego“ własnymi artykułami z literatury chemicznej, streszczeniami prac obcych, oceną książek, wiadomościami z życia chemicznego itd. Działalność ta zaznajamia Go w szerokim zakresie z bieżącą literaturą chemiczną i pozwala skolei zaznajomić szerszy ogół polski z nowymi osiągnięciami chemii.¹⁾

Prócz działalności piśmienniczej brał K. Jabłczyński czynny udział w życiu społeczno-chemicznym, jako sekretarz Sekcji Chemicznej przy „Towarzystwie Popierania Przemysłu i Handlu“, a także w utworzonej w „Muzeum Przemysłu i Rolnictwa“ Sekcji Odczytowej. W ciągu kilku lat, na wiosnę i w jesieni wygłaszał prelekcje z chemii w serii publicznych odczytów, urządzanych przez tę Sekcję.

W zimie 1905 roku w związku z sytuacją polityczną w Kraju, władze rosyjskie pozwoliły po raz pierwszy od kilkudziesięciu lat na dziesięciogodzinny wykład publiczny z chemii. K. Jabłczyński wygłosił go w Muzeum Przemysłu i Rolnictwa wobec ok. 500 słuchaczy, w większości młodzieży szkolnej, szczerlnie wypełniającej salę. Odczyty te zapoczątkowały utworzenie Towarzystwa Kursów Naukowych, przekształconego następnie w Wolną Wszechnicę, jednym z członków założycieli której stał się później Jabłczyński.

W 1905 r. w chwili wybuchu rewolucji wstąpił Jabłczyński jako czynny członek do Polskiej Partii Socjalistycznej. W początkach 1906 roku za działalność polityczną został aresztowany i skazany na dwa miesiące więzienia i dopiero 1 kwietnia wypuszczony na wolność.

Jabłczyński, nie mogąc znaleźć pracy zarobkowej i ostrzeżony o groźbie powtórnego aresztowania, wyjechał w grudniu 1906 roku za granicę, do Heidelbergu. Tu wstąpił na uniwersytet i rozpoczął u prof. dr G. Brediga pracę doktorską (na temat fizyko-chemiczny), którą w roku następnym ukończył²⁾. Doktoryzował się Jabłczyński we Fryburgu Szwajcarskim w końcu marca 1908 r., uzyskując stopień doktora filozofii. W kwietniu tegoż roku Kasa Pomocy im. Mianowskiego

przyznała mu zapomogę na cele naukowe. Dzięki uprzejmości prof. T. E s t r e i c h e r a, zajmującego wówczas katedrę chemii nieorganicznej w Uniwersytecie Fryburskim, otrzymał J a b ł c z y ń s k i miejsce do pracy w laboratorium chemii nieorganicznej tegoż uniwersytetu. W wyniku pracy we Fryburgu ogłosił komunikaty, za które łącznie z pracą doktorską, Wydział Filozoficzny Uniwersytetu Fryburskiego przyznał mu nagrodę Wydziałową w wysokości 150 fr. szw.⁵⁻⁸).

W Kraju nie było polskich książek do studiów chemii. Celem zapalenia tej luki w piśmiennictwie opracował i wydał J a b ł c z y ń s k i w 1907 r. (u M. Arcta) przeróbkę książki W. H i l l y e r a „Systematyczne ćwiczenia laboratoryjne z chemii nieorganicznej“²), a w Kasie Pomocy im. Mianowskiego, przełożony przezeń „Podręcznik Chemii Nieorganicznej“ F. W. H o l l e m a n a. Drugie wydanie tego podręcznika ukazało się w roku 1910, trzecie w 1917 r., a ostatnie w 1928 r.³). (Nadto^{18 19}).

Od roku 1909 otrzymuje J a b ł c z y ń s k i posadę w „Société de l'Acide Nitrique“ we Fryburgu Szwajcarskim. Opracowuje tam temat „Synteza cyjanków z azotu atmosferycznego i węglowodorów w piecu I. Mościckiego“. W wyniku tych badań zgłaszają K. J a b ł c z y ń s k i i I. M o ś c i c k i wspólne patenty w St. Zjednoczonych (Nr pat. 570778) i w Kanadzie (Nr pat. 129102). Według tej metody fabryka „Azot“ w Jaworznie wytwarzała przez pewien czas cyjanki w Polsce.

We Fryburgu J a b ł c z y ń s k i obejmuje stanowisko w przemyśle, a jednocześnie pracuje naukowo, mając do pomocy kandydatów do doktoratu. W tym przeszło dwuletnim okresie prowadził on pracę doktorską Stanisława Przemyskiego¹⁰). Za zgodą profesora fizyki J. K o w a l s k i e g o Wydział Filozoficzny Uniwer. Fryburskiego dysertację tę przyjął. W tymże samym okresie wykonał prof. J a b ł c z y ń s k i pracę o wpływie alkoholu na reakcje w układzie niejednorodnym⁹). W lipcu 1911 roku uczestniczył w Zjeździe Lekarzy i Przyrodników w Krakowie, na którym wygłosił referat o szybkości powstawania osadów¹¹).

Na wiosnę 1912 r. J a b ł c z y ń s k i przeniósł się na Uniwersytet w Bazylei. W semestrze zimowym pełnił obowiązki asystenta u prof. F. F i c h t n e r a i w ciągu tego czasu wykonał pracę o berylu¹²). Latem roku 1913 powrócił do Warszawy po siedmioletniej nieobecności w Kraju.

Po wybuchu wojny światowej zajął się prof. J a b ł c z y ń s k i prywatnym nauczaniem chemii, a jednocześnie wstąpił do Komitetu, którego celem było przygotowanie otwarcia w Warszawie wyższych uczelni: Uniwersytetu i Politechniki z językiem wykładowym polskim. Program chemii dla Politechniki Warszawskiej opracował prof. J a b ł c z y ń s k i wspól-

nie ze ś. p. dr I. B a b i ń s k i m. Prace były zaawansowane tak daleko, że ustalono kandydatury na profesorów tych uczelni. Kilkudziesięciu chemików z całej Polski, po zapoznaniu się z działalnością naukową kandydatów, ostatecznie wybrało kandydatów na profesorów. Gdy w 1915 r. Niemcy weszli do Warszawy, zastali gotową całą organizację Uniwersytetu i Politechniki wraz z profesorami i programem studiów. Prof. J a b ł c z y ń s k i został powołany na stanowisko wykładowego chemię nieorganiczną, oraz kierownika Zakładu Chemicznego na Uniwersytecie początkowo na rok jeden, licząc od października 1915 r. Umowy te zostały następnie przedłużone najpierw przez Niemców na rok 1916/17, a następnie przez polskie Ministerstwo W. R. i O. P. na rok 1917/18.

W okresie okupacji niemieckiej nie było na Uniwersytecie odrębnej katedry chemii organicznej, ani fizycznej. Prof. J a b ł c z y ń s k i zmuszony był w tym okresie wykładać chemię nieorganiczną i organiczną również dla Wydziału Filozoficznego, Lekarskiego i Studium Farmaceutycznego, a także prowadzić ćwiczenia z analizy nieorganicznej i preparatyki organicznej dla tych Wydziałów. Była to ogromna praca, zważywszy, że pomieszczenie Zakładu Chemicznego było bardzo szczupłe, środki ograniczone, a ilość studentów ogromna.

W roku 1918, po ogłoszeniu Niepodległości Państwa Polskiego rozporządzeniem z dnia 7 marca 1918 r. K a z i m i e r z J a b ł c z y ń s k i został mianowany profesorem nadzwyczajnym na Katedrze Chemii Nieorganicznej i Kierownikiem Zakładu Chemii Nieorganicznej na Wydziale Filozoficznym (później Matematyczno-Przyrodniczym). Prof. J a b ł c z y ń s k i wykłada chemię nieorganiczną dla wydziałów: Lekarskiego, Farmaceutycznego i Weterynaryjnego (dla ostatniego Wydziału do roku 1934).

W roku 1924 został prof. J a b ł c z y ń s k i mianowany profesorem zwyczajnym. W 1934 roku po przekroczeniu 65 lat wieku uzyskuje rok rocznie przedłużenie na następne lata kierownictwa Zakładu i praw wykładania. W marcu 1939 r. po przekroczeniu wieku 70 lat na zasadzie ustawy został przeniesiony na emeryturę z dniem 1 września 1939 roku, uzyskując pełną emeryturę. Z okazji przeniesienia prof. J a b ł c z y ń s k i e g o na emeryturę, Rada Wydz. Lekarskiego uchwałą z dnia 27 czerwca 1939 r. podziękowała Profesorowi za 24-letnią działalność pedagogiczną dla Wydziału Lekarskiego.

Od roku 1928 do wprowadzenia nowej ustawy o szkołach akademickich był prof. J a b ł c z y ń s k i Kuratorem Koła Chemików, studentów U. W. i opiekunem Komisji Wydawniczej Koła Przyrodników. Komisja ta wydała wiele podręczników do użytku młodzieży akademickiej.

W roku 1937 prof. J a b ł c z y ń s k i był wybrany prezesem Polskiego Towarzystwa Chemicznego.

Omawiając życie i działalność profesora K. J a b ł c z y ń s k i e g o, należy jeszcze parę słów poświęcić okolicznościom, w jakich działał On i pracował.

W kraju nie było warunków do pracy dydaktycznej, a tym mniej naukowej. Po otwarciu Uniwersytetu Warszawskiego po pierwszej wojnie światowej, stan Zakładów Chemii na Wydziale Filozoficznym był nieprawdopodobnie niski. Zbudowane w roku 1868 na potrzeby Szkoły Głównej małe, przestarzałe, zniszczone i bardzo źle, a właściwie wcale nie wyposażone laboratorium chemiczne, które zaspakajało zaledwie potrzeby dydaktyczne rosyjskiego Uniwersytetu, oto wszystko, czym mogli rozporządzać chemicy uniwersyteccy.

Katastrofalny stan finansowy Polski, która przeżyła wiekową niewolę, ciężką wojnę światową i trudny okres międzywojenny, nie pozwolił na natychmiastową budowę laboratoriów, które odpowiadałyby potrzebom Chemii na stołecznym uniwersytecie. Ogromna liczba studentów i ograniczona ilość środków nie pozwalały początkowo na rozwinięcie najmniejszej nawet naukowej działalności. Te trudności, zapewne, wpływały na stałe niezadowolenie ze stanu rzeczy prof. K. J a b ł c z y ń s k i e g o, pragnącego rozwinąć szeroką działalność naukową.

Potrzeba budowy nowego gmachu była tak oczywista, że już w roku 1919 komisja złożona z chemików prof. K. J a b ł c z y ń s k i e g o i prof. W. L a m p e g o, oraz architekta prof. T. Z i e l i ń s k i e g o wyjechała za granicę celem opracowania planów nowej budowy. Liczne trudności pokonane zostały ostatecznie w 16 lat później, dopiero w roku 1935. Po nowej podróży za granicę profesorów chemii z architektem prof. Bojemskim, opracowano plany budowy nowego Gmachu Chemii przy ul. Pasteura na Polu Mokotowskim. Gmach ten, zaprojektowany z rozmachem, uwzględniał potrzeby chemii uniwersyteckiej na długie lata. Już z początkiem roku 1939 nowe laboratoria były gotowe. Zakład Chemii Nieorganicznej uruchomił ćwiczenia: dnia 23 czerwca nastąpiło uroczyste otwarcie gmachu; 1 września wybuchła druga Wojna Światowa. Uwieńczone sukcesem pragnienie Profesora chemii Wydziału Matemat.-Fizyczn. U. W. oddania w służbę Chemii Polskiej i młodzieży akademickiej pięknego zespołu gmachów zostało ponownie zagrożone.

Prof. K. J a b ł c z y ń s k i po tak niedawno przeżytej, kulminacyjnej chwili swego życia, już jako emerytowany profesor, zmuszony był obserwować zdala, jak niemiecki okupant niszczy urządzenia nowego, pięknego gmachu, przerabianego na szpital, jak pierwsze bomby z dymem pu-

ściły stary gmach chemii z dobrze zaopatrzoną biblioteką, zbiorami, magazynami szkła i chemikaliów, jak pali się i niszczyje Jego rodzinne i uko-
chane miasto, Warszawa.

Przeżył powstanie, przeszedł obóz w Pruszkowie, w dniu 12 października 1944 zakończył życie na stacji kolejowej w Milanówku, brutalnie ściągnięty ze stopni wagonu przez żołnierza hitlerowskiego, nie doczekawszy się tak bliskiej klęski okupanta.

Mimo naszkicowanych wyżej bardzo pobieżnie trudności, w jakich żyli Polacy, prof. Jabłczyński, mimo braku warunków do pracy naukowej, całe swe pracowite życie poświęcał kształceniu młodzieży, zaprawiał ją do samodzielnej pracy i uzbrajał do walki o lepsze jutro Polski i Chemii Polskiej, a jeżeli przyjrzymy się zbiorowi Jego prac (p. przypisy), podziwiać musimy ich liczbę i rozległą skalę zainteresowań.

Cześć pamięci wybitnego polskiego Chemika!

R é s u m é.

Dans une note biographique l'auteur caractérise l'activité scientifique du prof. C. Jabłczyński, Président de la Société Chimique de Pologne en 1937, défunt le 12 octobre 1944. La liste des publications du prof. Jabłczyński et ses collaborateurs complète cette note.

WYKAZ PRAC, OGŁOSZONYCH PRZEZ PROF. K. JABŁCZYŃSKIEGO

1. Artykuły treści chemicznej, streszczenia prac naukowych i technicznych, krytyki, sprawozdania itd., zamieszczone w pięciu rocznikach czasopisma „Chemik Polski“, od 1901 do 1905 r.
2. „Systematyczne ćwiczenia laboratoryjne z chemii nieorganicznej“ według H. W. Hillvera, opracował K. Jabłczyński, Warszawa, E. Wende 1907 r.
3. A. F. Hollemann „Podręcznik chemii nieorganicznej“. Przełożył K. Jabłczyński, Warszawa. Kasa Pomocy im. Mianowskiego. Wyd. I. 1907 r., Wyd. II. 1910 r., Wyd. III. 1917 r., Wyd. IV. 1928 r. Państw. Wydawn. Książek Szkol. we Lwowie.
4. a) K. Jabłczyński, „Zur Kenntniss der Katalyse in heterogenen Systemen. Die Zersetzung der Chromo-chlorür an Platinblech“. Rozprawa doktorska, Fryburg w Szwajcarii, 1908 r. (broszura).
b) K. Jabłczyński, „Kataliza w układzie niejednorodnym: rozkład chloru chromowego przy blaszce platynowej“. Rozpr. Wydz. Mat.-Przyr. Akad. Umiej. 1908, 398—401.
c) To samo po niemiecku. Z. phys. Chem. 64, 748—58 (1908).

5. a) K. J a b ł c z y ń s k i, „Kinetik der Folgereaktionen. Reduktion der Chromsäure durch Oxalsäure“. Bull. Acad. Sci. Cracov. 1908, 603—20.
b) To samo. Z. anorg. Chem. 60, 38—49 (1908).
6. K. J a b ł c z y ń s k i, „Beziehung zwischen der Rührgeschwindigkeit und der Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen“. Bull. Acad. Sci. Cracov. 1908, 620—31.
7. K. J a b ł c z y ń s k i, „Bleichromat und die Aenderung seiner Farbe“ Chem. Ind. 31, 731—3 (1908).
8. K. J a b ł c z y ń s k i, „Diffusion à travers les membranes“. J. Chim. Phys. 7, 117—28 (1909).
9. a) K. J a b ł c z y ń s k i e t S t. J a b ł o ń s k i, „Réaction dans les systèmes hétérogènes. Influence de l'alcool“. Bull. Acad. Sci. Cracov. 1910, 287—94.
b) To samo po niemiecku. Z. phys. Chem. 75, 503—9 (1910).
10. K. J a b ł c z y ń s k i e t S t. P r z e m y s k i, „Sur les procès dans les systèmes hétérogènes J. Chim. Phys. 10, 241—88. (Rozprawa doktorska St. Przemyskiego).
11. K. J a b ł c z y ń s k i, „Bildungsgeschwindigkeit von Niederschlägen“. Z. Phys. Chem. 82, 115—21 (1913).
12. a) F r. F i c h t e r, und K. J a b ł c z y ń s k i, „Ueber Beryllium-metal“. Ber. 46, 1604—11 (1913).
b) To samo po polsku. „Chemik Polski“, 13, 529—36 (1913).
13. K. J a b ł c z y ń s k i, „I. Szybkość tworzenia się osadów“. Spr. Tow. Nauk. Warsz. (III) 10, 106—21 (1917).
14. K. J a b ł c z y ń s k i i J. L i s i e c k i, „II. Szybkość tworzenia się osadów: sole srebrowe“. Spr. Tow. Nauk. Warsz. (III) 10, 122—42 (1917).
15. R. F r a n k o w s k i i K. J a b ł c z y ń s k i, „III. Szybkość tworzenia się osadów: chromian ołowiu“. Spr. Tow. Nauk. Warsz. (III) 10, 461—74 (1917).
16. K. J a b ł c z y ń s k i i W. W i ę c k o w s k i, „Reakcje w układach niejednorodnych: ciecz — ciecz“. Spr. Tow. Nauk. Warsz. (III) 10, 475—511 (1917).
17. M. F o r d o ń s k i i K. J a b ł c z y ń s k i, „IV. Szybkość tworzenia się osadów: ścinanie się kwasu krzemowego“. Spr. Tow. Nauk. Warsz. (III) 11, 333—49 (1918).
18. K. J a b ł c z y ń s k i i M. K o w a l s k i, „Ćwiczenia z analizy jakościowej“. (Kurs litograficzny) Warszawa 1918.
19. K. J a b ł c z y ń s k i i w s p ó ł p r a c o w n i c y, „Ćwiczenia chemiczne dla medyków“ (Kurs litograficzny), Warszawa 1918.
20. K. J a b ł c z y ń s k i i F. W i ś n i e w s k i, „Prawo równowagi dla elektrolitów mocnych. I.“ Spr. Tow. Nauk. Warsz. (III) 11, 351—74 (1918).
21. K. J a b ł c z y ń s k i i M. K o w a l s k i, „Podręcznik do ćwiczeń analizy jakościowej“. Wydanie I. Warszawa, E. Wende. Wydanie II — tamże.
22. K. J a b ł c z y ń s k i i F. W i ś n i e w s k i, „Prawo równowagi dla elektrolitów II“. Roczniki Chem. 1, 116—34 (1921).
23. K. J a b ł c z y ń s k i, „Prężność pary i prawo równowagi dla elektrolitów“. Roczniki Chem. 2, 467—73 (1922).

24. K. Jabłczyński i J. Lisiecki, „V. Szybkość tworzenia się osadów: jony trój i czterowartościowe. Przemiana żółtego jodku rtęciowego na czerwony“. *Roczniki Chem.* **2**, 474—7 (1922).
25. K. Jabłczyński i A. Kleinówna, „VI. Szybkość powstawania osadów w środowisku koloidalnym“. *Roczniki Chem.* **2**, 479—90 (1922).
26. a) K. Jabłczyński and S. Kon, „The accurate determination of elevation of boiling point“. *J. Chem. Soc.* **123**, 2953—64 (1923). (Praca doktorska).
27. a) To samo po polsku. *Roczniki Chem.* **3**, 206—27 (1923).
28. K. Jabłczyński. avec collaboration des M. M.: M. Fordoński, R. Frankowski. J. Lisiecki et Mlle A. Klein, „Colloïdes de deuxième ordre“. *Bull. Soc. Chim.* **33**, 1392—405 (1923).
29. a) K. Jabłczyński, „La formation rythmique des précipités. Les anneaux de Liesegang“. *Bull. Soc. Chim.* **33**, 1502—602 (1923).
- b) To samo po polsku. *Roczniki Chem.* **3**, 228—35 (1923).
30. K. Jabłczyński, „Wymiary jonów w roztworze wodnym“. *Roczniki Chem.* **3**, 362—77 (1923).
31. K. Jabłczyński, „Pierwiastki promieniotwórcze“. Warszawa, E. Wende 1923 r. (Broszura).
32. a) K. Jabłczyński, „Coagulation lente des colloïdes de premier ordre“. *Bull. Soc. Chim.* **35**, 1277—36 (1924).
- b) To samo po polsku. *Roczniki Chem.* **4**, 251—64 (1924).
34. K. Jabłczyński, W. Więckowski und Fr. A. Klein, „Die Reaktionskinetik in einem aus zwei flüssigen Phasen bestehenden System“. *Z. anorg. allgem. Chem.* **143**, 343—59 (1925).
35. a) K. Jabłczyński, i A. Przeździecka - Jędrzejewska, „La vitesse de coagulation de trisulfure d'antimoine“. *Bull. Soc. Chim.* **37**, 608—12 (1925).
- b) To samo po polsku. *Roczniki Chem.* **5**, 173—7 (1925).
36. a) K. Jabłczyński et H. Lorentz - Zienkowska, „La vitesse de coagulation des mélanges colloïdaux“. *Bull. Soc. Chim.* **37**, 612—5 (1925).
- b) To samo po polsku. *Roczniki Chem.* **5**, 178—81 (1925).
37. a) K. Jabłczyński et S. Kobryner, „La formation rythmique des précipités. Les anneaux de Liesegang“. *Bull. Soc. Chim.* **39**, 383—8 (1926).
- b) To samo po polsku. *Roczniki Chem.* **6**, 218—27 (1926).
38. a) K. Jabłczyński und W. Więckowski, „Ueber Stannophosphate“. *Z. anorg. allgem. Chem.* **152**, 207—12 (1926).
- b) To samo po polsku. *Roczniki Chem.* **6**, 218—27 (1926).
39. a) K. Jabłczyński et M-elles G. et I. Kawenoki, „La vitesse de précipitation des colloïdes en présence d'un peptisateur“. *Bull. Soc. Chim.* **39**, 1322—7 (1926).
- b) To samo po polsku. *Roczniki Chem.* **6**, 861—8 (1926).
40. a) K. Jabłczyński et Z. Warszawska - Rytteł, „La décomposition autocatalytique de l'acide hyposulfureux“. *Bull. Soc. Chim.* **39**, 403—16 (1926).
- b) To samo po polsku. *Roczniki Chem.* **6**, 201—10 (1926).
41. K. Jabłczyński i M. Stúckgöld, „Jod i sole żelazawe“. *Roczniki Chem.* **6**, 211—7. (1926).

42. K. Jabłczyński i E. Hermanowicz, „Kinetyka rozpuszczania się glinu w kwasie solnym i w ługu“. *Roczniki Chem.* **6**, 466—82 (1926). (Rozprawa doktorska).
43. a) K. Jabłczyński, „Ueber Liesegangsringe“. *Kolloid — Z.* **40**, 22—8 (1926).
b) To samo po polsku. *Roczniki Chem.* **7**, 150—5 (1927).
44. K. Jabłczyński i W. Stankiewicz, „Analiza kolorymetryczna z pomocą spektrofotometru“. *Roczniki Chem.* **7**, 549—58 (1927). (Rozprawa doktorska. Cz. I).
45. K. Jabłczyński i W. Stankiewicz, „Analiza nefelometryczna z pomocą spektrofotometru“. *Roczniki Chem.* **7**, 534—48 (1927). (Rozprawa doktorska. Cz. II).
46. a) K. Jabłczyński et M. Soroczyński, „La cinétique de coagulation des colloïdes“. *Bull. Soc. Chim.* **43**, 159—63 (1928).
b) To samo po polsku. *Roczniki Chem.* **8**, 31—5 (1928).
47. a) K. Jabłczyński et M-elle M. Knaster, „L'influence de la température sur la vitesse de coagulation des colloïdes“. *Bull. Soc. Chim.* **43**, 156—9 (1928).
b) To samo po polsku. *Roczniki Chem.* **8**, 36—9 (1928).
48. K. Jabłczyński, „Prawo równowagi dla elektrolitów i przewodnictwo“. *Roczniki Chem.* **8**, 22—30 (1928).
49. a) K. Jabłczyński et M-elle G. Szames, „L'influence de l'agitation sur la vitesse de coagulation des colloïdes“. *Bull. Soc. Chim.* **45**, 286—10 (1929).
b) To samo po polsku. *Roczniki Chem.* **9**, 335—9 (1929).
50. a) K. Jabłczyński et M-elle H. Jaszczółt, „La cinétique de coagulation des colloïdes de deuxième ordre“. *Bull. Soc. Chim.* **45**, 202—6 (1929).
b) To samo po polsku. *Roczniki Chem.* **9**, 111—4 (1929).
51. K. Jabłczyński, „Prawo równowagi dla elektrolitów. Asocjacja“. *Rocz. Chem.* **9**, 97—109 (1929).
52. a) K. Jabłczyński et S. Frankenber, „La décomposition autocatalytique de l'acide hyposulfureux II“. *Bull. Soc. Chim.* **45**, 210—7 (1929).
b) To samo po polsku. *Roczniki Chem.* **9**, 327—34 (1929).
53. K. Jabłczyński, E. Hermanowicz und H. Wajchselfisz, „Kinetik der Auflösung der Al und Cd in HCl“. *Z. anorg. allgem. Chem.* **180**, 184—92 (1929).
54. K. Jabłczyński i H. Wajchselfisz, „Kinetyka rozpuszczania się Cd w HCl“. *Roczniki Chem.* **9**, 340—7 (1929).
55. K. Jabłczyński i C. Seidengart, „Prawo równowagi dla elektrolitów i uwadnianie się jonów“. *Roczniki Chem.* **9**, 418—30 (1929).
56. a) K. Jabłczyński et A. Emin, „Le coefficient de température pour les suspensioïdes de deuxième ordre“. *Bull. Soc. Chim.* **47**, 50—3 (1930).
b) To samo po polsku. *Roczniki Chem.* **9**, 694—7 (1929).
57. a) K. Jabłczyński et S. Kobryner, „La cinétique de la formation du selenium colloïdal“. *Bull. Soc. Chim.* **47**, 53—9 (1930).
58. K. Jabłczyński i S. Kobryner, „Kinetyka powstawania koloïdów“. *Roczniki Chem.* **9**, 704—22 (1929).
59. K. Jabłczyński i K. Dembowski, „Prawo równowagi i azotany“. *Roczniki Chem.* **9**, 698—703 (1929).

60. a) K. Jabłczyński et M-lle H. Jabłczyńska, „La décomposition des sulfocyanates par la lumière ultraviolette“. Bull. Soc. Chim. 49, 877—87 (1931).
b) To samo po polsku. Roczniki Chem. 10, 579—99 (1930).
61. K. Jabłczyński, „Koagulationskinetik der Suspensoide I“. Kolloid — Z. 54, 164—9 (1931).
62. a) K. Jabłczyński und I. Maszkowska, „Die Vergiftung der Reaktionen in heterogenen Systemen“. Z. anorg. allgem. Chem. 197, 292—300 (1931).
b) To samo po polsku. Roczniki Chem. 11, 139—52 (1931). (Rozprawa doktorska).
63. K. Jabłczyński, S. Zalc, I. Ejbeszyc, „O stabilizatorach koloidalnego wozdianu żelazowego“. Roczniki Chem. 11, 259—68.
64. K. Jabłczyński i S. Zalc, „Starzenie się roztworów koloidalnych“. Roczniki Chem. 11, 254—8 (1931).
65. K. Jabłczyński i W. Laskowski, „Przesunięcie równowagi w koloidalnym wozdianie żelazowym przez ogrzewanie“. Roczniki Chem. 11, 817—19 (1931).
66. K. Jabłczyński i A. Emin, „Odmładzanie się roztworów koloidalnych“. Roczniki Chem. 11, 805—16 (1931). (Rozprawa doktorska).
67. K. Jabłczyński, I. Gutman und A. Walczuk, „Die Lösungskinetik leicht löslicher Stoffe“. Z. anorg. allgem. Chem. 202, 403—17 (1931).
68. K. Jabłczyński, „Kinetyka koagulacji suspensoidów“. Księga pamiątkowa Uniwer. St. Batorego. Wilno 1931 r.
69. a) K. Jabłczyński und I. Kulesza, „Vergiftung und Aktivierung des Zinks. Z. anorg. allgem. Chem. 207, 157—60 (1932).
b) To samo po polsku. Roczniki Chem. 12, 676—80 (1932).
70. a) K. Jabłczyński, „Ueber die Zustandsgleichung von van der Waals“. Physik. Z. 33, 534—43 (1932).
b) To samo po polsku. Roczniki Chem. 12, 773—81 (1932).
71. K. Jabłczyński i A. Bałczewski, „Prawo równowagi dla elektrolitów mocnych: bromki i jodki potasowców“. Roczniki Chem. 12, 880—7 (1932). (Rozprawa doktorska).
72. K. Jabłczyński i I. Gutman, „Kinetyka roztwarzania się w wodzie soli łatwo rozpuszczalnych“. Roczniki Chem. 12, 9—22 (1932). (Rozprawa doktorska).
73. K. Jabłczyński i A. Walczuk, „Kinetyka rozpuszczania się ciał w roztworach niewodnych“. Roczniki Chem. 12, 23—34 (1932). (Rozprawa doktorska).
74. a) K. Jabłczyński, „Ueber die Zustandsgleichung für Gase II“. Physik. Z. 35, 731—7 (1934).
b) To samo po polsku. Roczniki Chem. 13, 75—83 (1933).
75. K. Jabłczyński i I. Wojciechowska, „Prawo równowagi dla elektrolitów“. Roczniki Chem. 13, 167—75 (1933). (Rozprawa doktorska).
76. K. Jabłczyński, „Zależność między współczynnikiem b van der Waalsa, a wymiarami cząsteczek i atomów“. III. Roczniki Chem. 14, 10—3 (1934).
77. K. Jabłczyński, „Zależność współczynnika a w równaniu van der Waalsa, od temperatury IV“. Roczniki Chem. 14, 93—7 (1934).

78. K. J a b ł c z y ń s k i, „Równanie zasadnicze dla gazów V“. Roczniki Chem. 14, 171—6 (1934).
79. K. J a b ł c z y ń s k i, „Równanie zasadnicze dla gazów VI“. Roczniki Chem. 14, 285—94 (1934).
80. K. J a b ł c z y ń s k i und T. P i e r z c h a ł s k i, „Vergiftung und Aktivierung des Al und Cd beim Lösen in HCl“. Z. anorg. allgem. Chem. 217, 298—304 (1934).
81. K. J a b ł c z y ń s k i, „Ueber die Zustandsgleichung für Gase“. Komunikat zgłoszony na IX Kongres Międzynarodowy chemii czystej i stosowanej w Madrycie 1934 r.
82. K. J a b ł c z y ń s k i i W. K o s c h a n y, „Kinetyka koagulacji złota koloidalnego“. Roczniki Chem. 15, 283—8 (1935).
83. K. J a b ł c z y ń s k i i R. L e g a t, „Równowaga w roztworach elektrolitów trójjonowych“. Roczniki Chem. 15, 351—8 (1935).
84. K. J a b ł c z y ń s k i, „Ciśnienie wewnętrzne w gazach“ VII. Roczniki Chem. 15, 450—9 (1935).
85. K. J a b ł c z y ń s k i, A. H a r t m a n i M. S a l w i n, „Jod w wodach polskich“. Roczniki Chem. 16, 19—23 (1936).
86. K. J a b ł c z y ń s k i i J. H e l w i c h, „Wpływ nieelektrolitów na szybkość koagulacji wodzianu żelazowego“. Roczniki Chem. 16, 141—5 (1936).
87. K. J a b ł c z y ń s k i i B. S a w o n i a k, „Wpływ rozcieńczenia na koloidalny wodzian żelazowy“. Roczniki Chem. 16, 301—5 (1936).
88. K. J a b ł c z y ń s k i i W. O r ł o w s k i, „Promieniowanie ciemne podczas reakcji w gazach“. Roczniki Chem. 16, 406—10 (1936).
89. K. J a b ł c z y ń s k i i Z. J a w o r s k i, „Wpływ mocznika i mannitu na przewodnictwo chlorku potasu“. Roczniki Chem. 16, 411—15.
90. K. J a b ł c z y ń s k i, „Izotermie pary i linia skraplania dwutlenku węgla“. VIII. Roczniki Chem. 16, 566—73 (1936).
91. K. J a b ł c z y ń s k i i S. C i o ł e k, „Koagulacja koloidalnego wodzianu żelazowego przez związki rtęciowe“. Roczniki Chem. 17, 196—200 (1937).
92. K. J a b ł c z y ń s k i i A. C h o l e w i c k i, „Promieniowanie ciemne podczas reakcji chemicznych“. Roczniki Chem. 17, 387—91 (1937).
93. K. J a b ł c z y ń s k i i H. J a b ł c z y ń s k a - J ę d r z e j e w s k a, „Kinetyka świecenia fosforu białego“. Roczniki Chem. 17, 431—5 (1937).
94. K. J a b ł c z y ń s k i, „Kinetyka koagulacji koloidów“ Roczniki Chem. 18, 45—68 (1938). (Odczyt na Walnym Zgromadzeniu Pol. Tow. Chem.).
95. K. J a b ł c z y ń s k i, S. O b r ę b s k i i O. P r z y g o d a, „Wpływ nieelektrolitów na szybkość koagulacji Sb_2S_3 i As_2S_3 “. Roczniki Chem. 18, 557—62 (1938).

PRACE, WYKONANE W ZAKŁADZIE CHEMII NIEORGANICZNEJ
I OGŁOSZONE PRZEZ DYPLOMANTÓW ALBO PRZEZ WSPÓŁPRACOWNIKÓW
ZAKŁADU

1. M. K o w a ł s k i, „Próby zastosowania ozonu do analizy jakościowej i ilościowej: sole niklu“. Spr. Tow. Nauk. Warsz. (III) 10, (1917).
2. A. K l e i n, „I. Die Auflösung des flüssigen Na-Amalgams in wässrigen Lösungen“. Z. anorg. allgem. Chem. 137, 39—55 (1924) (część rozprawy doktorskiej).

3. A. Klein, „II. Die Beziehung zwischen der Rührgeschwindigkeit und der Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen“. Z. anorg. allgem. Chem. 137, 56—65 (1924) (część rozprawy doktorskiej).
4. A. Klein, „I. Reakcje kwasu benzoowego na granicy dwóch faz ciekłych. II. Reakcje pomiędzy płynnym amalgamatem i roztworami wodnymi. III. Zależność między szybkością mieszania a szybkością reakcji w układach niejednorodnych“. Roczniki Chem. 5, 101—47 (1925).
5. M. Łobanow, „Badania nad związkami czterowartościowego uranu“. Roczniki Chem. 5, 437—48 (1925). (Rozprawa doktorska).
6. M. Kowalski, „Analiza ilościowa“. (Skrypt według wykładów). Wydawnictwo Komisji Wydaw. Koła Przyr. i Koła Chem. Warszawa 1927 r.
7. I. Kryński, „Rtęciowanie pochodnych naftalenu“. Roczniki Chem. 8, 71—87 (1928). (Rozprawa doktorska).
8. B. Kalinowski, „Rtęciowanie pochodnych benzenu“. Roczniki Chem. 9, 131—47 (1929). (Rozprawa doktorska).
9. L. Fogel, T. Rubinsztein i A. Tauman, „Chlorooctany Cd, Mn^{II} i Co^{II}“. Roczniki Chem. 9, 348—53 (1929).
10. M. Świdzka, W. Kostanecka i P. Warszawska, „Utleńnianie się koloidalnych siarczków As, Sb i Cu“. Roczniki Chem. 9, 411—6 (1929).
11. I. Lisiecki, „Wodzian chromowy“. Roczniki Chem. 10, 736—42 (1930).
12. I. Lisiecki, „Wpływ ilości peptyzatora na szybkość strącania hydrosoli tlenku chromowego i tlenku żelazowego“. Roczniki Chem. 12, 241—57 (1932).
13. I. Lisiecki, „Badania kinetyki peptyzacji uwodnionego tlenku chromowego“. Roczniki Chem. 12, 817—31 (1932). (Rozprawa doktorska).
14. T. Pierzchałski, „Zatrucie i wzbudzenie Al“. Roczniki Chem. 14, 295—300 (1934).
15. T. Pierzchałski, „Zatrucie i wzbudzenie Al“. Roczniki Chem. 14, 608—15 (1934). (Rozprawa doktorska).
16. R. Frankowski, „Przeprowadzanie chlorków w azotany za pomocą HNO₃“. Przem. Chem.
17. Wł. Białek, „Koagulacja koloidalnego CdS“. Roczniki Chem. 14, 1490—1525 (1934). (Rozprawa doktorska).
18. H. Jabłczyńska - Jędrzejewska, „Zatrucie się platyny w elektrodzie wodorowej“. Roczniki Chem. 16, 306—12 (1936).
19. H. Jabłczyńska - Jędrzejewska i J. Domański, „Zatrucie elektrody wodorowej przez siarkowodór“. Roczniki Chem. 16, 574—81 (1936).
20. H. Jabłczyńska - Jędrzejewska i I. Groycka, „Przewodnictwo kwasów solnego i fosforowego w obecności siarkowodoru“. Roczniki Chem. 17, 392—7 (1937).
21. L. Sznajder i J. Sznajder, „O działaniu strąconego srebra na roztwory żelazocjanku potasu“. Roczniki Chem. 17, 649—56 (1937).
22. H. Jabłczyńska - Jędrzejewska i W. Chrostowski, „Zatrucie i regeneracja elektrody wodorowej“. Roczniki Chem. 18, 55—6 (1938).

JANUSZ CIBOROWSKI

O PRZEWIDYWANIU WYDAJNOŚCI PROCESÓW GAZOWYCH

A SIMPLE METHOD OF COMPUTATION OF EQUILIBRIUM CONSTANTS

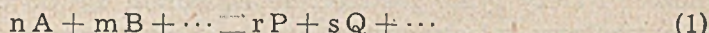
(Otrzymano dn. 31. I. 1949)

1) M e t o d a.

Współczesne postępy fizyki spektralnej i termodynamiki statystycznej pozwalają obliczać ze znajomości widm molekularnych funkcje termodynamiczne, a stąd i równowagi dla reagentów gazowych. Zaletami tej metody są: duża na ogół dokładność wyników, zwłaszcza w wyższych temperaturach i uniezależnienie się od kosztownych eksperymentów. Przejście od widm do stałej równowagi jest jednak długie i dość trudne pod względem teoretycznym i rachunkowym.

W toku badań prowadzonych pod kierunkiem prof. J. Z a w a d z k i e g o nad redukcją dwutlenku siarki za pomocą metanu, nasunęła się możliwość znacznego uproszczenia metody obliczeń. Będzie to głównym tematem rozważań tej pracy.

Weźmy pod uwagę dowolną reakcję chemiczną w fazie gazowej:



oraz stałą równowagi tej reakcji:

$$K_p = \frac{P_p^r \cdot P_Q^s \dots}{P_A^n \cdot P_B^m \dots} \quad (2)$$

Termodynamika chemiczna wyprowadza zależność między stałą równowagi i entalpią swobodną reagentów:

$$-R \cdot T \cdot \ln K_p = \Delta G \quad (3)$$

gdzie R — to stała gazowa, zaś ΔG oznacza różnicę entalpii swobodnych produktów i substratów:

$$\Delta G = r G_p + s G_Q + \dots - n G_A - m G_B - \dots = \sum G_s - \sum G_{pr} \quad (4)$$

Wartość entalpii każdego reagenta odnosi się do temperatury absolutnej T i ciśnienia normalnego. Ponadto (3) traktuje reagenty jako gazy doskonałe, stąd daje wyniki ścisłe dla niezbyt wysokich ciśnień. Bezpo-

średnie obliczenie K_p z równań (3) i (4) nie jest jednak możliwe, ponieważ nie znamy absolutnych wartości entalpii H , za pomocą której definiuje się entalpię swobodną.

$$G = H - T \cdot S \quad (5)$$

(S — oznacza entropię absolutną). Możemy natomiast obliczać wartości względnie entalpii swobodnej od 0°K , tj. $(G - H_0)$, gdzie H_0 to nieznaną entalpia zerowa. W celu uniknięcia tabelowania dużych liczb ujemnych, przedstawia się zwykle entalpię swobodną w postaci zredukowanej: $-(G - H_0)/T$. Rozporządzając takimi funkcjami dla reagentów, możemy obliczyć różnicę reakcyjną:

$$\sum [-(G - H_0)/T_{\text{pr.}}] - \sum [-(G - H_0)/T_{\text{sub.}}] = -\Delta G/T + \Delta H_0/T \quad (6)$$

Stąd można znaleźć ΔG , o ile znamy dla danej reakcji ΔH_0 : zredukowany do 0°K efekt cieplny (przy p const.). Określenie ΔH_0 stanowi odrębne zagadnienie, rozwiązywane zwykle drogą badań kalorymetrycznych, elektrochemicznych, albo przez pomiar doświadczalny równowagi.

Metoda powyższa może jednak ulec uproszczeniu przy zachowaniu pełnej dokładności. Okazuje się, że do obliczenia $\log K_p$, wystarcza znajomość jednej tylko funkcji dla każdego reagenta. Podstawą uproszczenia jest przyjęcie nowego stanu odniesienia przy obliczaniu entalpii, a mianowicie produktów dysocjacji gazów na atomy w 0°K . Dysocjacja taka wymaga wkładu energii D_0 , który dla gazów dwuatomowych można określić z wystarczającą dokładnością przez analizę widma molekularnego. Należy tylko zastrzec, że D_0 odnosi się do dysocjacji molekuly o normalnym (nieaktywnym) stanie energetycznym, na atomy niezjonizowane i nieaktywne.

Entalpia gazów względem nowego stanu odniesienia wyrazi się równaniem:

$$H_a = -D_0 + (H - H_0) \quad (7)$$

Analogicznie można zdefiniować nową entalpię swobodną:

$$G_a = -D_0 + (G - H_0) \quad (8)$$

Oznaczając przez ΔD_0 różnicę energii dysocjacji produktów i substratów:

$$\Delta D_0 = \sum D_{0\text{pr.}} - \sum D_{0\text{sub.}} \quad (9)$$

i rozpatrując proces kołowy w 0°K , dla dowolnej reakcji, można łatwo dowiedzieć, że

$$\Delta D_0 = -\Delta H_0 \quad (10)$$

Zależność ostatnia pozwala operować funkcjami (7) i (8) w zastosowaniu do reakcji chemicznych, jak absolutną entalpią, i absolutną entalpią swobodną. Oznaczając bowiem:

$$\Delta G_a = \sum G_{a \text{ pr.}} - \sum G_{a \text{ sub.}} \quad (11)$$

$$\Delta H_a = \sum H_{a \text{ pr.}} - \sum H_{a \text{ sub.}} \quad (12)$$

otrzymamy z (7) i (8):

$$\Delta G_a = -\Delta D_0 + \Delta G - \Delta H_0 \quad (13)$$

$$\Delta H_a = -\Delta D_0 + \Delta H - \Delta H_0 \quad (14)$$

Uwzględniając zaś (10) mamy:

$$\Delta G_a = \Delta G \quad (15) \qquad \Delta H_a = \Delta H \quad (16)$$

Znaczy to, że dysponując tabelami H_a , G_a możemy obliczać ΔH i ΔG dla reakcji chemicznych według (11) i (12), bez potrzeby każdorazowego określenia ΔH_0 . Obliczenie $\log K_p$ można jeszcze uprościć. Oznaczmy:

$$\varphi = -G_a/4,575 \cdot T \quad (17)$$

gdzie spólczynnik $4,575 = R \cdot \ln 10$. Dla dowolnej reakcji:

$$\Delta \varphi = \sum \varphi_{\text{pr.}} - \sum \varphi_{\text{sub.}} = -\Delta G_a/4,575 \cdot T \quad (18)$$

Uwzględniając (15) i (3) otrzymamy bardzo proste równanie logarytmu stałej równowagi:

$$\log K_p = \Delta \varphi \quad (19)$$

Dysponując więc tabelami funkcji φ dla reagentów, możemy z (19) znaleźć logarytm stałej równowagi przez proste sumowanie. Analogiczną rolę przy obliczaniu efektów cieplnych mogą spełniać tabele funkcji H_a oraz równanie (16).

2) Energia dysocjacji.

Ułożenie tablic wartości funkcji φ wymaga przede wszystkim znajomości energii dysocjacji D_0 . W literaturze można znaleźć dane D_0 dla kilku gazów dwuatomowych, obliczone z analizy widm (tab. 1). Wartość D_0 dla CO nie jest jeszcze definitywnie ustalona. Dane różnych autorów

T a b l i c a 1.

Gaz	D_0 Kcal/mol	Autor
H ₂	102,48	Beutler ¹⁾
N ₂	169,4	Herzberg, Sponer ²⁾
O ₂	116,4	Knauss, Ballard ³⁾
S ₂	83,0	Herzberg, Mundi ⁴⁾
Cl ₂	56,87	Kuhn ⁵⁾ , Elliot ⁶⁾
CO	209,7	Herzberg ⁷⁾

wykazują rozbieżności. Za najbardziej prawdopodobny uważany jest podany wynik Herzberga. Jednakże nawet duży błąd w D_0CO nie gra roli, bo reakcja: $CO = C_{\text{gaz}} + O$ nie ma praktycznego znaczenia. Wartość D_0CO służyć będzie tylko za podstawę do obliczeń D_0 dla innych związków węgla. Ten sam błąd będzie się stale powtarzał, a przy obliczeniu stałej równowagi będzie się znosił.

Przy dzisiejszym stanie spektroskopii, nie można na drodze analizy widmowej określić D_0 dla gazów wieloatomowych z wystarczającą dokładnością. Pozostaje metoda równań termochemicznych w oparciu o dane kalorymetryczne. Obieramy dla badanego gazu taką reakcję, gdzie poza nim biorą udział tylko gazy dwuatomowe, dla których D_0 jest znane z analizy widmowej. (Np. $N_2O = N_2 + \frac{1}{2} O_2$). Dla wielu reagentów można znaleźć w literaturze wartości ciepła tworzenia się, określane kalorymetrycznie. Oznaczają one przyrosty entalpii przy powstawaniu danego reagenta z trwałych termodynamicznie w $25^\circ C$ ($298^\circ K$) ciał prostych. Znając to ciepło tworzenia dla wszystkich reagentów, (H_1), możemy określić stąd efekt cieplny reakcji ΔH_{298} ($p = \text{const.}, T = 298^\circ K$).

$$\Delta H_{298} = \sum H_{1 \text{ pr.}} - \sum H_{1 \text{ sub.}} \quad (20)$$

Jeżeli dysponujemy również wartościami entalpii reagentów w tej samej temperaturze ($H_{298} - H_0$), możemy obliczyć różnicę

$$\sum (H_{298} - H_0)_{\text{pr.}} - \sum (H_{298} - H_0)_{\text{sub.}} = \Delta H_{298} - \Delta H_0 \quad (21)$$

skąd przy pomocy (20) znajdziemy ΔH_0 , a według (10) ΔD_0 , dalej zaś z zależności (9) określimy energię dysocjacji D_0 dla badanego reagenta.

W następującej tabelce podane są ciepła tworzenia kilku gazów, zaczerpnięte z literatury. Dla NH_3 , H_2S , N_2O , NO oryginalne dane odnosiły się do niższych od $25^\circ C$ temperatur. Wartości te przeliczyłem na temperaturę $298^\circ K$.

T a b l i c a 2.

Gaz	H_1 Kcal/mol	Autor	Gaz	H_1 Kcal/mol	Autor
CO	-26,380	Rossini ⁸⁾	HCl	-21,890	Roth i Bertram ¹²⁾
H ₂ O	-57,760	Rossini ⁸⁾	NO	21,600	Berthelot ¹³⁾
CO ₂	-94,030	Rossini, Jesup ⁹⁾	N ₂ O	19,520	Carlton, Ambler ¹⁴⁾
SO ₂	-70,940	Eckman, Rossini ¹⁰⁾	NH ₃	-11,040	Becker, Roth ¹⁵⁾
H ₂ S	-4,820	Zeuner, Roth ¹¹⁾	S ₂	31,080	Gordon ¹⁶⁾

Dla innych, ważniejszych dla techniki gazów, ciepło tworzenia musiałem obliczyć, ponieważ dane w literaturze opierały się na starych, dziś już nieaktualnych wartościach ciepła tworzenia CO_2 , H_2O_{ciecz} , i SO_2 . Oparłem się przytem na podanych w tab. 3 wartościach ciepła spalania ($p = \text{const.}$,

T a b l i c a 3.

Gaz	Q spal.	Autor
CH ₄	212,79	Rossini ¹⁷⁾
HCN	158,95	Thomson ¹⁸⁾ Berthelot ¹⁹⁾
CS ₂	265,5	Thomson ²⁰⁾
COS	131,2	Thomson ²⁰⁾
CH ₂ :CH ₂	334,0	Kassel ²¹⁾
CH≡CH	311,0	Rossini ²²⁾



$t = 18^{\circ}\text{C}$, dla metanu 25°C). Poza tym posłużyłem się ciepłem tworzenia H₂O (ciecz), Rossini e go ⁸⁾ ($-68,270$ Kcal/mol), oraz ciepłem redukcji CCl₄ na HCl i C_{stal.} (przy pomocy H₂), ustalonym przez Bodensteina i Günthera ²³⁾ ($\Delta H = -62,570$ Kcal/mol). Na tej podstawie obliczyłem ciepło tworzenia w 25°C , dla kilku gazów, przedstawione w tab. 4. Wartość

T a b l i c a 4.

Gaz	CH ₄	CS ₂	COS	CH ₂ :CH ₂	CH:CH	CCl ₄
H _f Kcal/m	-17,79	29,65	-33,76	9,23	56,61	-24,99

ciepła tworzenia NO₂ obliczyłem nieco inaczej. Mianowicie Zeise ²⁴⁾ na podstawie danych równowagi reakcji: $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$, obliczył $\Delta H_0 = -25,55$ Kcal/mol NO₂. Stąd, posługując się podanymi dalej wartościami entalpii w 25°C ($H_{298} - H_0$), dla NO₂, O₂ i N₂, obliczyłem ciepło tworzenia się NO₂: 8,06 Kcal/mol. Przedstawiona w tab. 4 wartość ciepła tworzenia COS wykazuje zgodność z obliczeniem Lepsoe ²⁵⁾ z danych równowagi reakcji: $\text{CO} + \frac{1}{2}\text{S}_2 = \text{COS}$.

Entalpię względną ($H - H_0$) określa się obecnie metodą statystyczną na podstawie danych spektroskopowych. Wyniki osiągnięte tą metodą są dokładniejsze od kalorymetrycznych, zwłaszcza w wyższych temperaturach. W literaturze mamy jednak przeważnie podaną entropię i entalpię swobodną. Stąd można łatwo entalpię określić:

$$(H - H_0)/T = S + (G - H_0)/T \quad (22)$$

Tab. 5 podaje wartości entalpii w 25°C ($H_{298} - H_0$), obliczonej według (22) i z danych cytowanych autorów. Entalpia dla grafitu pochodzi z pomiarów kalorymetrycznych.

Entalpię COS, CS₂ i CCl₄ obliczyłem metodą statystyczną z danych spektroskopowych. Według tej metody, entalpię molekuł liniowych (CS₂, COS) można przedstawić formułą:

$$H - H_0 = \frac{7}{2} RT + \sum U(\theta) \quad (23)$$

dla molekuł zaś nieliniowych (CCl₄):

T a b l i c a 5.

Gaz	(H ₂₉₈ - H ₀)	Autor	Gaz	(H ₂₉₈ - H ₀)	Autor
H ₂	2025,0	Davis ²⁶⁾ Giauque ³⁸⁾	CO	2072,4	Johnston, Davis ³³⁾
O ₂	2067,9	Johnston,, Walker ²⁷⁾	CO ₂	2239,0	Kassel ³⁵⁾
S ₂	2136,2	Godnew, Swerdlin ²⁸⁾	CH : CH	2403,0	Kassel ³⁷⁾
NH ₃	2398,2	Stephenson ²⁹⁾	CH ₄	2393,0	Kassel ³⁷⁾
H ₂ O	2361,5	Gordon, Barnes ³⁰⁾	HCN	2210,1	Gordon ³⁰⁾
OH	2105,7	Davis, Johnston ³¹⁾	CH ₂ :CH ₂	2486,0	Kassel ³⁷⁾
NO	2195,5	Johnston ³²⁾	N ₂ O	2290,6	Kassel ³⁵⁾
N ₂	2073,0	Johnston, Davis ³³⁾	H ₂ S	2377,9	Cross ⁴⁰⁾
Cl ₂	2193,7	Giauque ³⁴⁾	SO ₂	2518,9	Cross ⁴¹⁾
HCl	2063,7	Giauque ³¹⁾	C _{grafit}	251,4	Clayton ³⁹⁾

$$H - H_0 = 4 R \cdot T + \sum U(\theta) \quad (24)$$

W formułach tych, zresztą przybliżonych (innych dla molekuł wieloatomowych nie używa się), $\sum U(\theta)$ oznacza udział wibracji atomów w molekule, obliczany według równań Plancka i Einsteina:

$$U(\theta) = R \cdot \theta \cdot \left[\frac{1}{e^{\theta/T} - 1} \right] \quad (25)$$

„Temperatury charakterystyczne“ θ , określone były przez różnych autorów z analizy widm. Przedstawia je tab. 6.

T a b l i c a 6.

Gaz	θ	Autor
COS	$\theta_1 = \theta_2 = 746,8$ $\theta_3 = 1230,4$ $\theta_4 = 2936,3$	Bartunek, Barker ⁴²⁾
CS ₂	$\theta_1 = \theta_2 = 568,2$ $\theta_3 = 938,7$ $\theta_4 = 2194$	Denison, Wright ⁴³⁾
CCl ₄	$\theta_1 = \theta_2 = 312$ $\theta_3 = \theta_4 = \theta_5 = 449$ $\theta_6 = 660$ $\theta_7 = \theta_8 = \theta_9 = 1110$	Mecke ⁴⁴⁾

Otrzymałem stąd przedstawione w tab. 7 wartości entalpii w 298°K. Obliczenie funkcji termodynamicznych dla COS było przeprowadzone przez C r o s s a ⁴¹⁾, ale autor ten opierał się na starych danych spektralnych B a i l e y a i C a s s i e ⁴⁵⁾. Dla CS₂ obliczenie miało charakter sprawdzający w związku z brakiem oryginalnej pracy C r o s s a ⁴¹⁾.

T a b l i c a 7.

Gaz	(H ₂₉₈ — H ₀)
COS	2377,0
CS ₂	2554,0
CCl ₄	4118,0

Znając ciepło tworzenia i entalpię, możemy obliczyć według omawianej poprzednio metody i równań (20), (21), (10), (9), energię dysocjacji omawianych gazów. (tab. 8). Wartość D₀ dla OH obliczyłem nieco inaczej. Mianowicie R i e m a c h e r, S e n f t l e b e n, i P a s t o r f ⁴⁶⁾ metodą uczulonej reakcji fotochemicznej określili energię dysocjacji: H₂O → H + OH, D₀ = 117,8. Dla tej samej reakcji Lewis i Elbe ⁴⁷⁾ otrzymali metodą eksplozyjną D₀ = 114,4. Biorąc średnią z tych wyników, oraz poprzednio obliczoną wartość D₀ dla H₂O, otrzymałem energię dysocjacji dla rodnika OH: D₀ = 101,6.

3) E n t a l p i a s w o b o d n a.

W literaturze można znaleźć wiele danych entalpii swobodnej dla gazów. Cytaty prac i autorów podaje tab. 5. Znaczną ilość wyników ze-stawił J u s t i ⁴⁸⁾. Tam też można znaleźć dane dla gazów jednoatomowych jak: H, O, N, Cl. Posługując się tabelami entalpii swobodnej, należy zauważyć, czy dany autor uwzględnił udział krętu jądrowego w moleku-le. Ponieważ udziały te są stałe i przy obliczaniu log K_p znoszą się, więc prościej posługiwać się wartościami entalpii swobodnej bez tych udziałów, (ale dla wszystkich już reagentów).

Wartości: — (G-H₀)/T dla S₂, obliczone przez G o d n e w a i S w e r d l i n a ²⁸⁾, w związku z nowszymi danymi analiz widmowych muszą być poprawione przez dodanie stałej wielkości 0,554. Należy również uwzględnić małą poprawkę przy danych entalpii swobodnej dla NO₂ Z e i s e g o ⁴⁹⁾. Dla N₂O, NH₃, HCN, CS₂, H₂S uzupełniłem tabele z literatury obliczeniami do 3000°K, stosując metody odpowiednich autorów. (tab. 8). Dla CH₄ i CH₂: CH₂ wziąłem pod uwagę średnie z dwóch par tabel, podanych przez K a s s e l a ³⁷⁾ (w związku z różnymi przypuszczeniami co do budowy molek-uły, względnie różnymi danymi spektralnymi).

T a b l i c a 8.

T	N ₂ O	H ₂ S	CS ₂	HCN	NH ₃
1600	61,029				
1800	62,448				
2000	63,751	57,982	69,115		
2200	64,993	58,996	70,358	59,391	57,798
2400	66,067	59,941	71,523	60,408	58,976
2500	66,597	60,385	72,082	60,881	59,537
2600	67,110	60,815	72,600	61,356	59,908
2800	68,085	61,644	73,574	62,243	61,142
3000	68,996	62,427	74,504	63,072	62,139

Dla siarki gazowej, jednoatomowej przeprowadziłem obliczenie entalpii swobodnej, opierając się na równaniu statystycznym:

$$-(G - H_0)/T = \frac{3}{2} R \cdot \ln M + \frac{5}{2} R \cdot \ln T - 7,267 + R \cdot \ln Z_e \quad (26)$$

gdzie M — ciężar molowy. Z_e — „to suma stanów“ energii elektronowej. Stosownie do danych widmowych z tablic Landolta⁵⁰⁾, suma ta:

$$Z_e = 5 + 3 \cdot e^{-568/T} + e^{-817/T} \quad (27)$$

Stąd obliczyłem entalpię swobodną od 298 do 3000°K. (tab. 9).

Wobec tego, że dane Crossa⁵¹⁾ i Gordona⁵¹⁾ dla SO₂ wykazują rozbieżności, obliczyłem entalpię swobodną według równania statystycznego dla molekuł nieliniowych:

$$\begin{aligned} \frac{-(G - H_0)}{T} = & 4,575 \left(4 \log T + \frac{3}{2} \log M + \frac{1}{2} \log I_1 I_2 I_3 + \log Z_e/s \right) + \\ & + 257,40 + (-G/T)_v \end{aligned} \quad (28)$$

gdzie: $(-G/T)_v$ — udział wibracyjny, obliczony przy pomocy (25), oraz równania Plancka — Einsteina dla entropii:

$$S_v = \sum R (1 + \Theta/T) \cdot e^{-\Theta/T} \quad (29)$$

Suma stanów energii elektronowej według analizy widm: $Z_e \approx 1$, zaś liczba symetrii $s = 2$. Wartości temperatur charakterystycznych, oraz momentów bezwładności, według Jonescu⁵²⁾ i Smytha⁵³⁾ $\Theta_1 = 750^\circ$, $\Theta_2 = 1650^\circ$, $\Theta_3 = 1950^\circ$, $I_1 = 12,3 \cdot 10^{-40}$ g. cm², $I_2 = 73,2 \cdot 10^{-40}$ g. cm², $I_3 = 85,5 \cdot 10^{-40}$ g. cm². Obliczona stąd entalpia swobodna (tab. 9), zbliża się do danych Gordona⁵¹⁾.

Opierając się na danych molekularnych dla CCl_4 Meckego⁴⁴⁾ i Wierla⁵⁴⁾ ($I_1 = I_2 = I_3 = 520 \cdot 10^{-40}$, temp. charakterystyczne cytowane poprzednio), obliczyłem według (27) entalpię swobodną CCl_4 od 298 do 3000°K.

Dla COS Bartunek i Barker⁴²⁾ określili temperatury charakterystyczne wibracji (cytowane poprzednio). Moment bezwładności określił Cross i Brockway⁵⁵⁾ ($I = 137 \cdot 10^{-40}$). Opierając się na równaniu statystycznym dla molekuł liniowych:

$$-(G - H_0)/T = 4,575 \left(\frac{7}{2} \log T + \frac{3}{2} \log M + \log I + \log (Z/s) \right) + 168,42 + (-G/T)_v \quad (30)$$

gdzie suma stanów en. elektronowej $Z \simeq 1$, liczba symetrii $s = 2$, obliczyłem entalpię swobodną do 3000° K (tab. 9). Podobne przeliczenie wykonane było przez Crossa⁴¹⁾, ale opierał się on na dawnych danych spektralnych.

Oprócz tego obliczyłem entalpię swobodną dla PH_3 . Według badań Funga i Barkera⁵⁰⁾, oraz Yosta i Andersona⁵⁷⁾ momenty bezwładności: $I_1 = I_2 = 6,22 \cdot 10^{-40}$, $I_3 = 8,26 \cdot 10^{-40}$, zaś temperatury charakterystyczne wibracji w molekułe PH_3 : $\theta_1 = 1420$, $\theta_2 = \theta_3 = 1610$, $\theta_4 = \theta_5 = \theta_6 = 3160^\circ$. Liczba symetrii $s = 3$. Udział wibracyjny obliczyłem według formuł Plancka — Einsteina, rotacyjny

T a b l i c a 9.

T	S	SO ₂	COS	CCl ₄	PH ₃
298	34,760	50,555	47,392	60,505	42,280
400	36,341	53,088	49,828	64,902	44,714
500	37,550	55,053	51,808	68,486	46,643
600	38,538	56,801	53,473	71,677	48,308
700	39,372	58,330	55,034	74,533	49,791
800	40,091	59,663	56,404	77,092	51,140
900	40,724	60,881	57,640	79,576	52,391
1000	41,287	61,994	58,780	81,655	53,583
1200	42,256	63,978	60,841	85,453	55,675
1400	43,071	65,715	62,622	88,818	57,568
1600	43,772	67,258	64,215	91,777	59,341
1800	44,488	68,646	65,651	94,413	60,953
2000	44,936	69,910	66,952	96,834	62,447
2200	45,431	71,048	68,134	99,081	63,815
2400	45,881	72,124	69,240	101,07	65,102
2600	46,294	73,105	70,319	101,99	66,318
2800	46,075	74,028	71,274	104,83	67,478
3000	47,029	74,885	72,187	106,34	68,565

Tablica 10.

T	S	O	H	N	Cl	OH	C _{graf.}	S ₂
298	7,598	7,233	4,598	6,919	7,527	82,579	91,287	71,183
300	7,605	7,240	4,604	6,926	7,534	82,115	90,711	71,027
400	7,943	7,577	4,917	7,238	7,852	64,049	68,128	56,146
500	8,207	7,837	5,160	7,481	8,103	53,285	54,612	47,441
600	8,423	8,046	5,357	7,678	8,309	46,162	45,626	41,698
700	8,606	8,223	5,525	7,846	8,485	41,110	39,226	37,640
800	8,763	8,375	5,670	7,991	8,638	37,349	34,445	34,631
900	8,901	8,508	5,797	8,119	8,776	34,421	30,740	32,317
1000	9,024	8,627	5,911	8,233	8,893	32,140	27,789	30,487
1100	9,135	8,734	6,015	8,337	9,057	30,269	25,384	29,007
1200	9,236	8,832	6,110	8,431	9,106	28,722	23,389	27,788
1300	9,329	8,922	6,197	8,518	9,198	27,423	21,709	26,770
1400	9,414	9,005	6,277	8,598	9,284	26,320	20,275	25,908
1500	9,498	9,082	6,352	8,673	9,365	25,371	19,038	25,170
1600	9,567	9,153	6,422	8,743	9,437	24,548	17,917	24,532
1700	9,637	9,221	6,488	8,809	9,507	23,839	17,015	23,977
1800	9,702	9,284	6,550	8,871	9,572	23,195	16,179	23,489
1900	9,763	9,345	6,609	8,930	9,636	22,633	15,434	23,059
2000	9,822	9,402	6,664	8,986	9,693	22,132	14,768	22,677
2200	9,930	9,507	6,768	9,089	9,802	21,280	13,625	22,031
2400	10,029	9,603	6,862	9,184	9,901	20,582	12,683	21,507
2500	10,074	9,649	6,906	9,228	9,948	20,280	12,272	21,282
2600	10,119	9,691	6,949	9,271	9,992	20,004	11,895	21,077
2800	10,202	9,773	7,016	9,351	10,076	19,519	11,228	20,718
3000	10,279	9,850	7,104	9,426	10,154	19,108	10,657	20,417

Tablica 11.

T	O ₂	H ₂	N ₂	Cl ₂	HCl	NO	CO
298	94,545	80,484	132,699	51,743	82,687	98,430	162,583
300	94,016	80,016	131,922	51,481	82,225	97,876	161,619
400	73,252	61,779	101,503	41,601	64,169	76,219	123,859
500	60,872	50,913	83,329	35,761	53,411	63,304	101,281
600	52,674	43,720	71,265	31,930	46,292	54,749	86,280
700	46,858	38,619	62,685	29,240	41,244	48,676	75,604
800	42,527	34,821	56,280	27,257	37,486	44,152	67,626
900	39,183	31,887	51,318	25,742	34,585	40,657	61,444
1000	36,528	29,557	47,371	24,551	32,282	37,880	56,517
1100	34,371	27,668	44,155	23,595	30,413	35,624	52,502
1200	32,589	26,104	41,489	22,813	28,859	33,759	49,169
1300	31,093	24,791	39,244	22,164	27,563	32,191	46,361
1400	29,602	23,675	37,330	21,619	26,462	30,858	43,963
1500	28,727	22,716	35,680	21,156	25,516	29,711	41,894
1600	27,778	21,884	34,243	20,759	24,696	28,716	40,091
1700	26,948	21,157	32,982	20,416	23,978	27,821	38,508
1800	26,216	20,515	31,868	20,118	23,347	27,076	37,106
1900	25,567	19,946	30,876	19,857	22,787	26,394	36,076
2000	24,988	19,437	29,988	19,628	22,288	25,785	34,738
2200	24,002	18,573	28,468	19,245	21,438	24,747	32,818
2400	23,195	17,866	27,214	18,942	20,745	23,896	31,232
2500	22,845	17,560	26,668	18,814	20,444	23,526	30,539
2600	22,530	17,280	26,167	18,698	20,171	23,188	29,903
2800	21,961	16,782	25,279	18,502	19,698	22,593	28,774
3000	21,483	16,358	24,519	18,342	19,280	22,086	27,805

T a b l i c a 12.

T	H ₂ O	CH ₄	CO ₂	H ₂ S	CS ₂	NO ₂	SO ₂
298	167,785	261,059	254,926	128,975	163,750	152,187	189,787
300	166,785	259,466	253,384	128,227	162,795	151,307	188,668
400	127,622	197,105	192,908	98,926	125,297	116,788	144,823
500	104,215	159,794	156,732	81,437	102,931	96,186	118,597
600	88,627	135,002	132,692	69,844	88,111	82,529	101,218
700	77,613	117,357	115,580	61,615	77,595	72,706	88,866
800	69,355	104,150	102,792	55,478	69,755	65,604	79,643
900	62,960	93,973	92,884	50,732	63,701	60,018	72,509
1000	57,867	85,847	84,988	46,963	58,891	55,580	66,832
1100	53,720	79,233	78,553	43,907	54,992	51,974	62,223
1200	50,280	73,752	73,213	41,369	51,762	48,991	58,386
1300	47,384	69,141	68,714	39,242	49,045	46,480	55,165
1400	44,915	65,210	64,655	37,432	47,733	44,350	52,422
1500	42,786	61,825	61,660	35,877	44,746	42,514	50,060
1600	40,933	58,882	58,672	34,527	43,020	40,920	48,002
1700	39,308	56,303	56,135	33,344	41,512	39,520	46,202
1800	37,871	54,026	53,891	32,305	40,178	38,296	44,605
1900	36,593	52,001	51,893	31,379	38,964	37,204	43,188
2000	35,452	50,193	50,103	30,556	37,941	36,229	41,921
2200	33,493	47,102	47,025	29,152	36,137	34,563	39,748
2400	31,884	44,565	44,497	28,004	34,662	33,197	37,965
2500	31,184	43,461	43,391	27,505	34,023	32,717	37,187
2600	30,539	42,452	42,381	27,049	33,433	32,061	36,472
2800	29,402	40,667	40,593	26,247	32,392	31,102	35,210
3000	28,431	39,145	39,063	25,567	31,508	30,287	34,129

T a b l i c a 13.

T	NH ₃	HCN	CH ₂ : CH ₂	CH : CH	COS	N ₂ O	CCl ₄
298	189,908	177,152	333,921	226,155	210,796	161,790	205,734
300	188,769	176,096	331,877	224,789	209,538	160,839	204,526
400	144,167	134,784	251,829	171,314	160,266	123,584	157,653
500	117,508	110,101	203,948	139,361	130,824	101,344	129,743
600	99,807	93,718	172,128	118,156	111,271	86,598	111,312
700	87,219	82,071	149,483	103,082	97,386	76,127	98,273
800	77,823	73,378	132,572	91,833	87,016	68,320	88,584
900	70,553	66,652	121,662	83,131	78,988	62,287	81,135
1000	64,767	61,298	109,084	76,207	72,598	57,493	75,235
1100	60,059	56,944	100,560	70,595	67,398	53,597	70,446
1200	56,160	53,335	93,522	65,906	63,090	50,372	66,501
1300	52,880	50,298	87,605	61,984	59,455	47,664	63,184
1400	50,087	47,709	82,557	58,638	56,366	45,359	60,400
1500	47,683	45,480	78,210	55,759	53,702	43,376	57,014
1600	45,593	43,545	74,428	53,256	51,380	41,655	55,927
1700	43,762	41,844	71,113	51,063	49,346	40,148	54,107
1800	42,147	40,344	68,184	49,126	47,544	38,819	52,518
1900	40,715	38,973	65,582	47,405	45,907	37,638	51,117
2000	39,431	37,819	63,255	45,868	44,509	36,587	49,859
2200	37,241	35,777	59,277	43,144	42,052	34,799	47,742
2400	35,448	34,099	56,007	41,078	40,030	33,318	45,004
2500	34,668	33,367	54,583	40,138	39,169	32,679	45,248
2600	33,916	32,699	53,281	38,279	38,351	32,094	44,567
2800	32,699	31,515	50,980	37,763	36,918	31,062	43,409
3000	31,628	30,502	49,013	36,604	35,695	30,183	42,373

według równania statystycznego Vineya. Wyniki podaje tab. 9. Entropia w temperaturze wrzenia obliczona z tych równań wynosi: 46,46, co wykazuje zgodność z wartością kalorymetryczną Clusiusa i Francka⁶⁸): $46,4 \pm 0,1$.

4) T a b l i c e f u n k c j i.

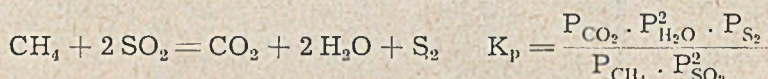
Znając energię dysocjacji, oraz entalpię swobodną, można obliczyć wartości funkcji φ . Z równań (17) i (8) bowiem wynika:

$$\varphi = \frac{1}{4,575} \left[\frac{D_0}{T} + \frac{-(G-H_0)}{T} \right] \quad (31)$$

Dla gazów jednoatomowych oczywiście $D_0 = 0$. W ten sposób ułożyłem tabele φ w zakresie temperatur od 298 do 3000°K dla 29 reagentów.

Przy pomocy tych tabel można szybko obliczać równowagi dowolnych reakcji, a stąd przewidywać ich termodynamiczną możliwość, oraz szacować maksymalną wydajność.

Rozpatrzmy dla przykładu redukcję SO_2 na S_2 przy pomocy CH_4 w 1000°K.



Stosownie do tabel wartości φ dla CH_4 , SO_2 , CO_2 , H_2O , S_2 w 1000°K $\log K_p = 30,487 + 2 \cdot 57,867 + 84,988 - 2 \cdot 66,832 - 85,847 = 11,698$. Stąd otrzymujemy: $K_p = 4,99 \cdot 10^{11}$. Stała równowagi jest więc liczbą bardzo dużą, redukcja zachodzi praktycznie całkowicie.

Wartości φ w tab. 10—13 są podane co 100 wzgl. 200'. W celu uniknięcia kłopotliwej interpolacji, opracowałem formułę w zakresie temperatur od 298 do 3000°K, przedstawiającą funkcję z dobrą dokładnością

$$\varphi = A/T + B \cdot \log T + C \cdot T + D \cdot T^2 + I \quad (32)$$

gdzie A, B, C, D, I to stałe charakterystyczne dla każdego reagenta. Stałe te obliczyłem dla 29 reagentów (tab. 14).

Na podstawie tablicy powyższej możemy dla rozpatrywanej reakcji obliczyć:

$$\Delta A = \sum A_{\text{prod.}} - \sum A_{\text{sub.}} \quad (33)$$

i analogicznie ΔB , ΔC , ΔD , ΔI . Na podstawie (19), (30), (31)

$$\log K_p = \Delta A/T + \Delta B \cdot \log T + \Delta C \cdot T + \Delta D \cdot T^2 + \Delta I \quad (34)$$

Możemy więc przedstawić w prosty sposób zależność stałej równowagi rozpatrywanej reakcji od temperatury. Opierając się dalej na znanym równaniu izobary:

T a b l i c a 14.

Reag.	A	B	C. 10 ⁴	D. 10 ⁸	I
H	0,73	2,5061	-0,023	0,03	- 1,6054
O	- 18,22	2,6012	-0,254	0,25	0,8648
N	0,96	2,5084	-0,035	0,05	0,7101
S	18,08	2,9049	-0,930	0,84	0,3764
Cl	11,11	2,5982	-0,497	- 0,88	1,0468
C _{graf.}	27286,7	0,8444	4,878	- 3,99	- 2,4789
Cl ₂	12509,0	4,2027	0,795	- 0,45	- 0,6405
H ₂	22400,7	3,4098	0,272	0,81	- 3,1067
O ₂	25437,1	3,2449	2,647	- 2,07	1,1119
S ₂	18203,5	3,9508	1,409	- 1,27	0,3029
N ₂	36983,2	3,0270	2,531	- 1,84	1,0720
CO	45801,0	3,0787	2,499	- 1,86	1,2491
HCl	22156,6	3,1439	1,713	- 0,82	0,5301
NO	26498,1	3,2187	2,373	- 1,75	1,5065
OH	22187,4	3,3307	0,738	0,28	- 0,1157
H ₂ O	47546,4	3,4092	3,600	- 1,01	- 0,2567
CO ₂	73299,9	4,4222	4,885	- 1,82	- 2,0488
N ₂ O	45403,0	4,0421	7,704	- 6,39	- 0,7430
SO ₂	53340,3	4,2021	7,008	- 6,87	0,2535
NO ₂	42103,8	4,0051	6,842	- 6,29	0,8400
CS ₂	45785,6	4,7327	7,495	- 7,71	- 1,7651
H ₂ S	35649,8	2,7284	7,856	- 6,28	2,4054
HCN	50180,9	3,4818	7,562	- 6,45	- 0,0198
COS	59918,3	4,8149	5,661	- 4,84	- 2,2828
NH ₃	54068,8	2,8485	10,421	- 6,71	1,1773
CH : CH	64983,4	4,6647	9,575	- 6,98	- 3,6585
CH ₄	75307,4	1,6952	19,160	- 14,22	3,6807
CH ₂ :CH ₂	96752,0	2,9514	21,908	- 16,55	1,4160
CCl ₄	58034,7	11,3885	2,620	- 1,62	- 17,2110

$$\Delta H = R \cdot T^2 \cdot \frac{d \ln K_p}{dT} \quad (35)$$

możemy różniczkując (34) dojść do równania efektu cieplnego reakcji pod stałym ciśnieniem:

$$\Delta H = 4,575(-\Delta A + \log e \cdot \Delta B \cdot T + \Delta C \cdot T^2 + 2 \cdot \Delta D \cdot T^3) \quad (36)$$

Dla rozpatrywanej poprzednio redukcji dwutlenku siarki przy pomocy metanu:

$$\Delta A = 18203,5 + 2 \cdot 47546,4 + 73299,9 - 2 \cdot 53340,3 - 75307,4 = 4608,3$$

$$\Delta B = 3,9508 + 2 \cdot 3,4092 + 4,4222 - 2 \cdot 4,2021 - 1,6952 = 5,0920$$

$$\Delta C = (1,409 + 2 \cdot 3,600 + 4,885 - 2 \cdot 7,008 - 19,160) \cdot 10^{-4} = -19,682 \cdot 10^{-4}$$

$$\Delta D = (-1,27 - 2 \cdot 1,01 - 1,82 + 2 \cdot 6,87 + 14,22) \cdot 10^{-8} = 22,85 \cdot 10^{-8}$$

$$\Delta I = 0,3029 - 2 \cdot 0,2567 - 2,0488 - 2 \cdot 0,2535 - 3,6807 = -6,4470.$$

A więc w zakresie temperatur od 298 do 3000°K:

$$\log K_p = 4608,3/T + 5,092 \log T - 19,682 \cdot 10^{-4} T + 22,85 \cdot 10^{-8} \cdot T^2 - 6,447.$$

Dla $T = 1000^\circ\text{K}$ równanie to daje $\log K_p = 11,698$, a więc tyle samo, co bezpośrednio obliczenie przy pomocy tablic φ . Podstawiając wartości ΔA , ΔB , ... do (36) otrzymamy efekt cieplny reakcji.

$$\Delta H = -21,083 + 10,1172 \cdot T - 90,045 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 + 209,08 \cdot 10^{-8} \cdot T^3.$$

Stąd dla $T = 298^\circ\text{K}$ otrzymujemy $\Delta H_{298} = -18,81$. Bezpośrednie obliczenie tego efektu według (20) i cytowanych wartości ciepła tworzenia reagentów daje:

$$\Delta H_{298} = 31,080 - 2 \cdot 57,760 - 94,030 + 2 \cdot 70,940 + 17,790 = -18,80.$$

Wyniki te świadczą o dobrej dokładności równań interpolacyjnych.

5) Metoda statystyczna a doświadczenie,

W celu sprawdzenia zgodności stałych równowagi, obliczonych za pomocą tabel funkcji φ (wzgl. formuł interpolacyjnych), z wynikami badań doświadczalnych, rozpatrzmy dysocjację H_2S na S_2 i H_2 . Następująca tabelka podaje, porównanie $\log K_p$ obliczonego za pomocą funkcji φ z wynikami doświadczalnymi Preunera i Schuppa⁶¹⁾.

T a b l i c a 15.

T° K	1023	1103	1218	1338	1362	1405	1473	1573	1667
log K_p obl.	-2,05	-1,72	-1,31	-0,96	-0,90	-0,79	-0,63	-0,43	-0,26
log K_p dośw.	-2,03	-1,71	-1,31	-0,96	-0,90	-0,79	-0,64	-0,49	-0,26

Analogicznie możemy porównać stałe równowagi dla dysocjacji chłorowodoru ($\text{HCl} = 1/2 \text{H}_2 + 1/2 \text{Cl}_2$), obliczone przy pomocy funkcji φ , z wartościami doświadczalnymi Wohla⁶⁰⁾.

T a b l i c a 16.

T° K	300	500	800	1000	1500
log K_p obl.	-16,48	-10,07	-6,45	-5,22	-3,58
log K_p dośw.	-16,51	-10,07	-6,43	-5,21	-3,57

Wreszcie porównanie dla redukcji CO_2 przy pomocy H_2 na CO i H_2O (dane doświadczalne Neumanna i Kohlera⁵⁹⁾), podaje tabl. 17.

T a b l i c a 17.

T° K	573	773	973	1273
log K _p obl.	-1,62	-0,72	-0,21	+0,22
log K _p dośw.	-1,59	-0,70	-0,20	+0,22

Dla innych reakcji, dla których można znaleźć w literaturze dane doświadczalne, otrzymałem również dobrą zgodność.

6) U z u p e ł n i e n i a.

W literaturze ostatnich kilku lat można znaleźć wartości funkcji termodynamicznych dla szeregu innych reagentów. Charakterystyczne, że większość tych reagentów to węglowodory. Obliczenia statystyczne dla nich przeprowadzone były w wielu wypadkach dla potrzeb przemysłu naftowego, co świadczy o coraz większym znaczeniu praktycznym termodynamiki statystycznej. Następująca tabela wymienia te reagenty, wraz z odsyłaczami, gdzie można znaleźć mniej, lub więcej kompletne wartości statystycznych funkcji termodynamicznych (najczęściej entropii).

T a b l i c a 18.

Reagent	Autorzy
n-butan	J. G. Aston, G. H. Messerly ⁶²⁾ , K. S. Pitzer ⁶³⁾
izo-butan	J. G. Aston, R. M. Kennedy, S. C. Schuman ⁶⁴⁾
n-pentan	K. S. Pitzer ⁶³⁾ , G. M. Messerly, R. M. Kennedy ⁶⁵⁾
n-heptan	K. S. Pitzer ⁶⁶⁾
izo-pentan	S. C. Schuman, J. G. Aston ⁶⁷⁾ , K. S. Pitzer ⁷¹⁾
trójchlorofluorometan	D. W. Osborne, C. S. Garner, R. N. Doerscher ⁶⁸⁾
cykloheksan	J. G. Aston, G. J. Szasz, H. C. Fink ⁶⁹⁾
cyklopentan	J. G. Aston, H. L. Fink, S. C. Schuman ⁷⁰⁾
cyklopropan	R. A. Ruhrwein, T. M. Powell ⁷²⁾ , Kistjakowski ⁷³⁾
styren	K. S. Ritter, L. Guttman, E. F. Westrum ⁷⁴⁾
dwumetyloacetylen	D. M. Yost, D. W. Osborne, G. S. Garner ⁷⁶⁾
2, 2-dwumetylobutan	J. E. Kilpatrick, K. S. Pitzer ⁷⁶⁾ , K. S. Pitzer ⁷⁸⁾
2, 3, 4-trójmetylopentan	K. S. Pitzer ⁷⁷⁾
HNO ₃ — gaz.	W. R. Forsythe, W. F. Giauque ⁸³⁾
trójmetyloamina	J. G. Aston, M. C. Sagenkuhn, G. J. Szasz, H. F. Zuhr ⁷⁹⁾
1, 1, 1-trójfluoroetan	H. Russel, D. R. Golding, D. M. Yost ⁸⁰⁾
1, 1, 1-trójchloroetan	T. R. Rubin, B. H. Levedahl ⁸¹⁾
butylen	J. G. Aston, H. L. Fink, G. J. Szasz ⁸²⁾
eter dwumetylowy	R. M. Kennedy, M. Sagenkahn, J. G. Aston ⁸⁵⁾
tioeter metylowy	D. W. Osborne, R. N. Doerscher, D. M. Yost ⁸⁶⁾
C ₁₂ N i 23 węglowodory	H. M. Spencer ⁸⁴⁾

S u m m a r y

The author, working under the direction of Dr J. Z a w a d z k i on the theory of gas processes, has found that the modern development of thermodynamics, statistical mechanics, and spectral physics permits to simplify the method of equilibrium constants calculations.

The principal idea consists in defining the new reference state for the enthalpy H , and the free energy G . ($G = H - T \cdot S$). Let us define this new state as the products of dissociation of a given gas into monoatomic gases at 0°K . If D_0 means the value of energy of dissociation at 0°K , and H_0 zero-enthalpy, so the free energy related to the new reference state equals:

$$G_a = -D_0 + (G - H_0) \quad (1)$$

When D_0 is known for all reagents, it is possible to determine the difference:

$$\Delta D_0 = \sum D_{0\text{prod.}} - \sum D_{0\text{sub.}} \quad (2)$$

Let us now consider a thermodynamic cycle at 0°K , where rough materials are changed during a normal chemical reaction into products. The products dissociate into monoatomic gases, and those associate anew into primary substrats. It may be easily proved that for this cycle:

$$\Delta D_0 = -\Delta H_0 \quad (3)$$

Where ΔH_0 means heat of reaction reduced to 0°K . From (3) and (1) it is obvious that:

$$\begin{aligned} \Delta G_a &= \Delta(-D_0 + G - H_0) = -\Delta D_0 - \Delta H_0 + \Delta G = \Delta G \\ \Delta G &= \Delta G_a \end{aligned} \quad (4)$$

This shows that by means of G_a function the free enthalpy difference ΔG , may be calculated. (The direct calculation of ΔG is impossible because we do not know absolute values of the free energy of reagents).

The further simplification consists in the definition of the new function:

$$\varphi = -G_a / 4,575 \cdot T \quad (5)$$

Hence on the basis of the known izotherme equation ($-\Delta G = RT \cdot \ln K_p$), and (4) the reaction difference of φ :

$$\begin{aligned} \Delta \varphi &= \sum \varphi_{\text{prod.}} - \sum \varphi_{\text{sub.}} = \frac{\Delta G_a}{4,575 \cdot T} = \frac{\Delta G}{4,575 \cdot T} = \log K_p \\ \Delta \varphi &= \log K_p \end{aligned} \quad (6)$$

The last equation means, that if the values of φ function are known for all reagents, then the logarithm of equilibrium constant may be obtained by simple summation.

The further work consisted in computation of φ values for more important gases. First of all, according to (1) (5), energy of dissociation D_0 and free enthalpy: $-(G - H_0)/T$, must have been determined for these reagents. For some diatomic gases, D_0 may be calculated from the spectrum. The results of such calculations are given in the literature. For the other gases I have determined D_0 by means of heat of formation and thermodynamic cycles. (For some reagents I have recalculated heat of formation new datas of heat of combustion).

Free energy: $-(G - H_0)/T$ calculated from spectral datas for many gases is given in literature. For some others I must have computed it, with statistic methods based upon the fundamental formula:

$$-\frac{(G-H_0)}{T} = \frac{5}{2} \cdot R \cdot \ln T + \frac{3}{2} \cdot R \cdot \ln M - 7,267 + R \cdot \ln Z \quad (7)$$

where M — molecular weight, and Z — equipartition function

$$Z = \sum g \cdot e^{E/kT} \quad (8)$$

E — means levels of internal energy of molecules, g — statistic weight, k — Boltzmanns constant.

On this way I have calculated φ values for 29 reagents in the range from 298 to 3000° K (tables 10—13). (S, O, H, N, Cl, OH, C_{grafit}, S₂, O₂, H₂, N₂, Cl₂, HCl, NO, CO, H₂O, CH₄, CO₂, H₂S, CS₂, NO₂, SO₂, NH₃, HCN, CH₂:CH₂, CH:CH, COS, N₂O, CCl₄).

The interpolation formula:

$$\varphi = A/T + B \cdot \log T + C \cdot T + D \cdot T^2 + I \quad (9)$$

represents φ values with good accuracy. The coefficients A, B, C, D, I are given in the table 14. If reaction differences: ΔA , ΔB , ΔC ... are computed, then according to (6):

$$\log K_p = \Delta A/T + \Delta B \cdot \log T + \Delta C \cdot T + \Delta D \cdot T^2 + \Delta I \quad (10)$$

or, the dependence of equilibrium constant on temperature may be simply represented.

The differentiation of (10), according to the known isobare equation, permits to calculate the heat of reaction

$$\Delta H = RT^2 (d \ln K_p / d T) = 4,575 (-\Delta A + \log \Delta B \cdot T + \Delta C \cdot T^2 + 2 \Delta D \cdot T^3) \quad (11)$$

The use of φ tables is shown on the exemple of SO₂ reduction with CH₄.

At last there is given the comparison of equilibrium constants, calculated with φ functions, with experimental values of different authors, for several reactions. The agreement between calculated and experimental values is satisfactory.

PRZYPISY

- 1) H. Beuter. ZS. Phys. Chem. (B), 29, 315, (1935).
- 2) G. Herzberg, H. Sponer. ZS. phys. Chem. (B), 26, 1, (1934).
- 3) H. P. Knaus S. S. Ballard. Phys. Rev. 48, 796, (1935).
- 4) G. Herzberg, L. S. Mundi. Journ. chem. Phys. 8, 263, (1940).
- 5) H. Kuhn. ZS. Phys. 39, 77, (1927).
- 6) A. Elliot. Proc. Roy. Soc. (A) 127, 638, (1930).
- 7) G. Herzberg. Nature (London) 137, 621, (1936).
- 8) F. D. Rossini. Journ. Res. Bur. Stand. 22, 407, (1939).
- 9) F. D. Rossini, R. J. Jessup. Journ. Res. Bur. Stand. 21, 491, (1938).
- 10) J. R. Eckman, F. D. Rossini, Journ. Res. Bur. Stand. 3, 397, (1929).
- 11) R. Zeuner. W. A. Roth. ZS. Elch. 40, 777, (1934).
- 12) W. A. Roth Bertram. Z. phys. Chem. (A) 179, 445 (1937), 13) Berthelot. Ann. Chim. Phys. (5) 20, 260, (1880).
- 14) T. Carlton Sutton H. R. Ambler G. W. Williams. Proc. phys. Soc. 48, 189, (1936).
- 15) G. Becker, W. A. Roth. ZS. Elch. 40, 841, (1934).
- 16) A. R. Gordon. Journ. chem. Phys. 3, 336, (1935)
- 17) F. D. Rossini. Journ. Res. Bur. Stand. 7, 329, (1933), 13, 25, (1934).
- 18) Thomson. Therm. Unters. 2, 389, 412.
- 19) Berthelot. Ann. chim. phys. (5) 23, 257, (1881).
- 20) Thomson. Therm. Unters. IV.
- 21) L. Kassel. Journ. Am. chem. Soc. 55, 1351, (1933).
- 22) Cytuje L. Kassel. Journ. Am. Chem. Soc. 55, 1351, (1933).
- 23) M. Bodenstein, P. Gunther. ZS. Ang. Chem 39, 675, (1926).
- 24) H. Zeise. ZS. Elch. 42, 735, (1936).
- 25) R. Lepsoe. Ind. Eng. Chem. 30, 92, (1938).
- 26) C. O. Davis, H. L. Johnston. Journ. Am. Chem. Soc. 56, 1045, (1934).
- 27) H. L. Johnston, M. K. Walker. Journ. Am. Chem. Soc. 55, 172, (1933), 47, 682, (1935).
- 28) I. Godney, A. Swerdlin. ZS. Phys. 97, 124, (1935).
- 29) C. C. Stephenson, H. O. Mc Mahon, J. Am. Chem. Soc. 61, 437, (1939).
- 30) A. R. Gordon, J. Chem. Phys. 2, 65, 549, (1934).
- 31) H. L. Johnston, D. H. Dawson, J. Am. Chem. Soc. 55, 2744, (1934).
- 32) H. L. Johnston, A. T. Champan, J. Am. Ch. Soc. 55, 153, (1933).
- 33) H. L. Johnston, C. O. Davis. J. Am. Chem. Soc. 56, 271, (1934).
- 34) W. F. Giauque, R. Overstreet. J. Am. Chem. Soc. 54, 1731, (1932).
- 35) L. S. Kassel, J. Am. Chem. Soc. 56, 1838, (1934).
- 36) A. R. Gordon, J. Am. Chem. Soc. J. chem. Phys. 5, 30, (1937).
- 37) L. Kassel. J. Am. Chem. Soc. 55, 1351, (1933).
- 38) W. F. Giauque. J. Am. Chem. Soc. 52, 4816, (1930).
- 39) J. O. Clayton, W. F. Giauque. J. Am. Chem. Soc. 54, 2610, (1932).
- 40) P. C. Cross. J. chem. Phys. 3, 168, (1935).
- 41) P. C. Cross. J. chem. Phys. 3, 824, (1935).
- 42) P. R. Bartunek, E. F. Barker. Phys. Rev. 48, 516, (1935).
- 43) D. N. Denison, N. Wright. Phys. Rev. 38, 2077, (1931).
- 44) H. Mecke. Handbuch Jahrb. chem. Phys. (B), 9/II, (1939).
- 45) C. R. Bailey, A. B. Cassie. Proc. Roy. Soc. (A) 140, 605, (1933).
- 46) O. Riemacher, H. S. Senftleben, H. Pastorf. Ann. d. Phys. 19, 202, (1934).
- 47) B. Lewis, G. Elbe. J. chem. Phys. 3, 63, (1935).
- 48) E. Justi. Spezifische Wärme, Berlin 1938.
- 49) H. Zeise. ZS. Elch. 42, 787, (1936).
- 50) Landolt Tabellen III, Erg. Bd.
- 51) A. R. Gordon. J. chem. Phys. 3, 336, (1935).
- 52) Th. V. Jonescu. C. R. Acad. Sci. 196, 1476, (1933)
- 53) H. D. Smyth. Phys. Rev. 44 690, (1933).
- 54) Wierl. Ann. d. Phys. 8, 521, (1931).
- 55) P. C. Cross, L. O. Brockway. J. chem. Phys. 3, 821, (1935).
- 56) W. Fung. E. F. Barker. Phys. Rev. 45, 238, (1934).
- 57) D. M. Yost, T. F. Anderson. J. chem. Phys. 2, 624, (1934).
- 58) K. Clusius, A. French. Z. Phys. Chem. (B) 34, 405, (1936).
- 59) B. Neumann, G. Kohler. ZS. Elch. 34, 218, (1929).
- 60) K. Wohl. ZS. ph. Chem. 118, 460, (1925).
- 61) Preuner Schupp. ZS. phys. Chem. 68

- 157, (1909). 62) J. G. Aston, G. H. Messerly. *J. Am. Ch. S.* 62, 1917, (1940). 63) K. S. Pitzer. *J. Chem. Phys.* 8, 711, (1940). 64) J. G. Aston, R. M. Kennedy, S. C. Schuman. *J. Am. Ch. S.* 62, 2059, (1940). 65) G. H. Messerly, R. M. Kennedy. *J. Am. Ch. S.* 62, 1933 (1940). 66) K. S. Pitzer. *J. Am. Ch. S.* 62, 1244 (1940). 67) S. C. Schuman, J. G. Aston, M. Sagenkahn. *J. Am. Ch. S.* 64, 1039, (1942). 68) D. W. Osborne, G. S. Garner, R. M. Doerscher, D. M. Yost. *J. Am. Ch. S.* 63, 3496, (1941). 69) J. G. Aston, G. J. Szasz, H. C. Fink. *J. Am. Ch. S.* 65, 1135, (1945). 70) J. G. Aston, H. L. Fink, S. C. Schumann. *J. Am. Ch. S.* 65, 341, (1943)., 71) K. S. Pitzer. *Chem. Rev.* 72) R. A. Ruhrwein, T. M. Powell. *J. Am. Ch. S.* 68, 1063, (1946). 73) Kistjakowski Rice. *J. Chem. Phys.* 8, 610, (1940). 74) K. S. Pitzer, L. Gutman, E. F. Westrum. *J. Am. Chem. S.* 68, 2209, (1946). 75) M. Yost, D. W. Osborne, C. S. Garner. *J. Am. Ch. S.* 63, 3492, (1941). 76) J. E. Kilpatrick, K. S. Pitzer. *J. Am. Ch. S.* 68, 1066, (1946). 77) K. S. Pitzer. *J. Am. Chem. S.* 63, 2419 (1941). 78) K. S. Pitzer. *J. Am. Ch. S.* 63,; 2413, (1941). 79) J. G. Aston, M. C. Sagenkahn, G. J. Szasz. M. W. Moessen. H. F. Zühr. *J. Am. Ch. S.* 66, 1171, (1944). 80) H. Russel, D. R. Golding, D. M. Yost. *J. Am. Ch. S.* 66, 16, (1944). 81) T. R. Rubin, B. M. Levedahl. *J. Am. Ch. S.* 66, 279, (1944). 82) J. G. Aston, H. L. Fink, A. B. Bestul, E. L. Pace, G. J. Szasz. *J. Am. Ch. S.* 68, 53, (1946). 83) W. R. Forsythe, W. F. Giauque. *J. Am. Chem. S.* 64, 48, (1942) 84) H. M. Spencer. *J. Am. Ch. S.* 67, 1859, (1945). 85) R. M. Kennedy, M. Sagenkahn, J. G. Aston. *J. Am. Ch. S.* 63, 2267 (1941). 86) D. W. Osborne, R. M. Doerscher, D. M. Yost. *J. Am. Ch. S.* 64, 109, (1942).

HALINA BASIŃSKA

OB LICZ ANIE PROMIENI JONOWYCH NA PODSTAWIE WARTOŚCI KOAGULACYJNYCH HYDROZOLU CHLORKU SREBRA

IONIC RADII CALCULATED FROM COAGULATION VALUES FOR SILVER CHLORIDE HYDROSOLS

(Otrzymano dn. 16. II. 1949)

C z ę ś ć t e o r e t y c z n a

Ujemny ultramikron chlorku srebra wykazuje schematycznie prostą strukturę. Powierzchnię adsorbującą tworzy znana sieć przestrzenna, wewnętrzną powłokę — adsorpcyjna warstewka potencjotwórczych jonów chloru i wreszcie rozmieszczoną w zmiennej odległości powłokę zewnętrzną, jako drugą okładkę podwójnej warstewki elektrokinetycznej, powłoka dodatnich przeciwjonów. Odległość między obu powłokami jonowymi zmienia się na ogół w zależności od stężenia jonów w roztworze. Dzięki temu istnieje możliwość jednoznacznego określania, przez zmianę charakteru przeciwjonów, zależności między objętością jonów, względnie działaniem wartościowości jonów i stężeniem ¹⁾.

W przypadku najprostszym, znając odpowiednie stężenia krytyczne, np. wartości koagulacyjne, możemy czynić bardziej ściśle założenia o strukturze warstewki przejściowej i o wzajemnym rozmieszczeniu elementów budowy tej warstewki.

Już O s t w a l d zwrócił uwagę ²⁾, że na podstawie pomiarów wartości koagulacyjnej istnieje możliwość oznaczenia promieni jonowych. Bardziej konkretne próby w tym kierunku stanowią prace B. T e ż a k a ¹⁾. Mówiąc jednak o promieniach jonowych, należy od razu się zastrzec, że pojęcie promienia jonowego posiada jedynie charakter umowny. Zgodnie bowiem z teorią kwantowo-mechaniczną jony nie posiadają właściwie określonych promieni. Przez promień należy rozumieć w danym przypadku najmniejszą odległość, na jaką jony mogą się do siebie zbliżyć. Dalszemu zbliżeniu przeciwdziałają siły odpychania, które przy małych odległościach przeważają nad siłami przyciągania. Deformacja jonów przedstawia również nie tyle zmianę promienia jonowego, ile raczej zmianę pola sił, wywołującego zmianę odległości największego zbliżenia. Zgodnie z tym promienie jonowe mogą ulegać pewnym wahaniom ze zmianą typu sieci przestrzennej i charakteru jonów sąsiednich.

Ponieważ działanie jonów sprowadza się w pierwszej linii do sił wynikających z prawa Coulomba, możemy wyliczyć stężenie koagulacyjne z zależności między krytyczną wartością energii $k \cdot T$ i krytyczną odległością elektrokinetyczną d_{ζ}^1). Dla jednowartościowych ładunków punktowych istnieje zależność:

$$k \cdot T = \frac{e^2}{D \cdot d_{\zeta}}$$

skąd:

$$(1) \quad d_{\zeta} = \frac{e^2}{D \cdot k \cdot T}$$

Krytyczną odległość wzorcową punkowego przeciwjonu i_+ od zewnętrznej powierzchni potencjotwórczego jonu chloru możemy obliczyć z różnicy:

$$(2) \quad d_{\zeta_{Cl^-/i^+}} = d_{\zeta} - 2 \cdot r_{Cl^-}$$

Ponieważ jednak potencjotwórcze jony chloru ulegają na powierzchni silnej polaryzacji, należy według T e z a k a ¹⁾ podstawić zamiast promienia jonu chloru, promień atomu chloru r_{Cl} . Z równania 2-go otrzymujemy wówczas:

$$(3) \quad d_{\zeta_{Cl/i^+}} = d_{\zeta} - 2 \cdot r_{Cl}$$

Odległość liczona od środka powłoki jonowej chloru do zewnętrznej sfery przeciwjonów wyniesie odpowiednio:

$$4) \quad d_{\zeta_{Cl/i^+}}^x = d_{\zeta} - r_{Cl}$$

Możemy teraz wykorzystać nasze krytyczne odległości tak, jak parametry uzależnione od potencjału, aby wyprowadzić zależność analogiczną do podstawowej zależności potencjału termodynamicznego Gibbsa od stężenia:

$$(5) \quad \mu_i = \mu_0 + R \cdot T \ln a_i$$

Odpowiednie podstawienia i przekształcenia doprowadzają do następującego równania ¹⁾:

$$(6) \quad 2 r_{i_2^+} + d_{\zeta_{Cl/i^+}} = - \frac{d_{\zeta_{Cl/i^+}}^x}{z^+} \cdot \lg c_{i_2^+}$$

Znaczenie symboli występujących w powyższym równaniu jest następujące:

- $r_{i_2^+}$ — oznacza promień koagulującego przeciwjonu;
- $d_{\zeta_{Cl/i^+}}$ — krytyczną ζ — odległość od zewnętrznej sfery adsorbowanych jonów chloru do naładowanej dodatnio powłoki przeciwjonów;

- $d_{\frac{Cl}{i^+}}$ — krytyczną odległość, liczoną od środka adsorbowanego jonu chloru;
 c_{iz^+} — krytyczne stężenie koagulującego przeciwjonu, i wreszcie
 z^+ — jego wartościowość.

W temperaturze 20° dla ultramikronu chlorku srebra, stabilizowanego przez jony chloru, możemy wyliczyć z równania 3-go i 1-go:

$$d_{\frac{Cl}{i^+}} = \frac{e^2}{D \cdot k \cdot T} - 2 r_{Cl} = 5,06 \text{ \AA}.$$

W powyższym wyliczeniu podstawiliśmy następujące wartości:

$$e = 4,8 \cdot 10^{-10} \text{ j. e.}; \quad D = 80,0; \quad k \cdot T = 4,04 \cdot 10^{-14} \text{ erga}; \quad r_{Cl} = 1,07 \text{ \AA}.$$

Analogicznie możemy obliczyć z równania 4-go i 1-go następną odległość:

$$d_{\frac{Cl}{i^+}} = \frac{e^2}{D \cdot k \cdot T} - r_{Cl} = 6,13 \text{ \AA}.$$

Jeżeli podstawimy znalezione wartości współczynników do równania 6-go, wówczas otrzymamy:

$$(7) \quad 2 r_{iz^+} + 5,06 = - \frac{6,13}{z^+} \cdot \lg c_{iz^+}.$$

Równanie 7-e może stanowić podstawę obliczenia promienia jonowego r_{iz^+} z wartości koagulacyjnej c_{iz^+} .

C z ę ś ć d o ś w i a d c z a l n a

Aby obliczyć promień jonowy r_{iz^+} z równania 7-go, należy dokładnie oznaczyć odpowiednią wartość koagulacyjną c_{iz^+} pierwotnych cząstek fazy rozproszonej. Wartości koagulacyjne oznaczałam na drodze optycznej, wykreślając odpowiednie „tyndalogramy“.

Do wyparzonych i wysuszonych erlenmiejerek na 100 cm³ dodawałam po 10 cm³ 0,006 n KCl, następnie odpowiednią objętość elektrolitu — koagulatora, dopełniałam wodą do 20 cm³ i wreszcie, wśród ciągłego mieszania, z pipety o szybkim wypływie, 10 cm³ 0,003 n AgNO₃. W ten sposób stężenia zarówno fazy rozproszonej AgCl, jak i stabilizującego chlorku potasowego, wynosiło zawsze 1 mmol w litrze. Zaraz po otrzymaniu wlewałam koloid do naczynka absorbcyjnego w kształcie probówki o średnicy 2,5 cm i co kilka sekund mierzyłam absorbcję światła. Wyniki pomiarów odtwarzałam graficznie, odkładając na osi odciętych czas, zaś na osi rzędnych przezroczystość.

W miarę wzrostu stężenia elektrolitu — koagulatora, zmętnienie zolu stopniowo rośnie, aż wreszcie, poczynając od pewnego stężenia mi-

nimalnego, następuje gwałtowny wzrost krzywej. To stężenie minimalne elektrolitu, powyżej którego następuje gwałtowny wzrost zmętnienia, uważałam za wartość koagulacyjną.

Absorbcję światła mierzyłam za pomocą fotokolorymetru typu Langego, z dwiema fotokomórkami sprzężonymi różnicowo i z galwanometrem zwierciadlanym. W charakterze koagulatorów stosowałam azotany następujących metali: K, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Pb, Cu, Al, Fe, La, Ce, Th, Zr, oraz kwas azotowy. Większość preparatów pochodziła z firmy „Merck” lub „Kahlbaum”, w najczystszych gatunku. Preparaty nie będące chemicznie czystymi, oczyszczałam przez kilkakrotną krystalizację. Wodę destylowałam dwukrotnie i uwalniałam od śladów dwutlenku węgla. Do badań używałam naczyń ze szkła jenajskiego lub pyreksowego, które dokładnie wyparzałam.

Wyniki pomiarów zostały zestawione w poniższej tablicy. W trzeciej kolumnie pionowej umieściłam promienie jonowe, obliczone na podstawie pomiaru wartości koagulacyjnej z równania 7-ego, zaś w kolumnie czwartej, obliczone na podstawie interferencji promieni Roentgena w kryształach.

Tablica 1.

 PROMIENIE JONOWE OBLICZONE NA PODSTAWIE WARTOŚCI
 KOAGULACYJNYCH HYDROZOLU CHLORKU SREBRA

 Schematyczna struktura ultramikronu: $\boxed{\text{AgCl}} \quad \text{Cl}^- \quad \text{Me}^+$

Koagulator	Wartość koagulacyjna c_k mol/litr	Promień jonowy r_k Å	Promień jonowy r_R Å
HNO ₃	0,068	1,05	—
KNO ₃	0,055	1,32	1,33
Mg/NO ₃ / ₂	0,0043	1,10	0,78
Ca/NO ₃ / ₂	0,0035	1,23	1,06
Sr/NO ₃ / ₂	0,0036	1,22	1,27
Ba/NO ₃ / ₂	0,0029	1,36	1,35
Zn/NO ₃ / ₂	0,0040	1,15	0,83
Cu/NO ₃ / ₂	0,0039	1,16	0,96
Pb/NO ₃ / ₂	0,00029	2,89	0,84
La/NO ₃ / ₃	0,000229	1,19	1,22
Ce/NO ₃ / ₃	0,000237	1,17	1,18
Fe/NO ₃ / ₃	0,00062	0,75	0,67
Al/NO ₃ / ₃	0,00031	1,05	0,57
Th/NO ₃ / ₄	0,0000187	1,09	1,10
Zr/NO ₃ / ₄	0,00000292	1,71	0,87
3 ZrO ₂ · /N ₂ O ₅ / ₂	0,00000292	1,71	0,87

Wyniki pomiarów są charakterystyczne. Oto promienie jonów: potasu, strontu, baru, ceru, lantanu i toru, oznaczone z pomiarów koagulacji, nie różnią się praktycznie od wartości wynikających z analizy roentgenograficznej. Istotnie bowiem różnice nie przekraczają kilku %.

Jon wodorowy jest niewątpliwie zhydratyzowany i znaleziona wartość odpowiada prawdopodobnie w przybliżeniu wielkości jonu hydroksynowego H_3O^+ . Zjawiskiem hydratacji możemy również wyjaśnić różnice między promieniem jonowym, oznaczonym z pomiaru koagulacji i z badań roentgenograficznych, w odniesieniu do jonów o małym promieniu, jak: magnez, wapń, cynk i miedź. Jony te są w roztworze wodnym zhydratyzowane, łącząc się prawdopodobnie z jedną z cząsteczek wody.

Jeszcze większe różnice między promieniami obliczonymi z pomiarów koagulacji i z pomiarów roentgenograficznych, występują w przypadku jonu glinowego. Można się zgodzić z Teżakiem ¹⁾, że występuje tutaj jeszcze silniejsza hydratacja jonów glinu, które łączą się z dwiema cząsteczkami wody.

Na specjalne podkreślenie zasługuje odmienne zachowanie się azotanu ołowiu. Chociaż bowiem jon ołowiaowy jest jonem dwuwartościowym, wykazuje jednakże wartość koagulacyjną znacznie mniejszą niż inne jony dwuwartościowe, zbliżoną do wartości koagulacyjnej jonów trójwartościowych. Promień jonowy obliczony dla jonu ołowiu przekracza wskutek tego przeszło trzykrotnie wartość uzyskaną na podstawie analizy roentgenograficznej.

Możnaby przypuszczać, że na powierzchni adsorbującej chlorku srebra jony ołowiu ulegają specjalnej polaryzacji, uwarunkowanej dużym ciężarem jonowym i stosunkowo małą rozpuszczalnością chlorku ołowiaowego.

Być może jony ołowiu dostają się częściowo do powłoki wewnętrznej ultramikronów, powodując ich przedwczesne rozładowanie. Zachowanie takie byłoby usprawiedliwione stosunkowo małą rozpuszczalnością chlorku ołowiaowego i daje się podporządkować znanej regule *H o r o v i t z - P a n e t h a* ²⁾). Analogiczne zachowanie się jonów ołowiu znane jest zresztą w literaturze, np. podczas koagulacji siarczku arsenu (*S. E. L i n d e r* i *H. P i c t o n*).

W omawianym przypadku obliczanie promienia jonowego ołowiu z równania 7-go należy uznać za problematyczne ze względu na złożoną strukturę warstewki przejściowej, nie odpowiadającą podstawowym założeniom, jakie obowiązywały przy wyprowadzaniu wzoru.¹⁾

Równie charakterystyczne zachowanie się, jak przy ołowiu, spotykamy podczas koagulacji hydrozolu chlorku srebra azotanem cyrkonu. Azotan cyrkonu wykazuje bowiem wyjątkowo małą wartość koagulacyjną

($3 \cdot 10^{-6}$ moli w litrze), prawie sześciokrotnie mniejszą niż caeteris paribus wartość koagulacyjna azotanu toru. Celem sprawdzenia wyników oznaczyłam wartość koagulacyjną z dwoma preparatami: Kahlbauma $Zr/NO_3/4$ i Mercka $3 ZrO_2 \cdot 2 N_2O_5$. Ten ostatni zakwaszałam lekko w roztworze kwasem azotowym. Roztwory przygotowywałam bezpośrednio przed użyciem, pragnąc się ustrzec przed hydrolitycznym rozkładem. Wyniki oznaczeń okazały się w obu przypadkach identyczne.

W obecności jonów cyrkonu ultramikron chlorku srebra ulega z łatwością rozładowaniu i przeładowaniu. Zauważyłam, że już przy stężeniu $1 \cdot 10^{-5}$ moli azotanu cyrkonu w litrze zol jest naładowany dodatnio, wykazując wielką przezroczystość i trwałość. Promień jonu cyrkonu, oznaczony z pomiarów koagulacji, jest prawie dwukrotnie większy od wartości znalezionej na podstawie analizy roentgenograficznej. Wskazuje to albo na dużą hydratację, np. z kilku cząsteczkami wody, albo też na specyficzną polaryzację jonów cyrkonu w pobliżu adsorbującej powierzchni.

D y s k u s j a w y n i k ó w.

Chociaż wzory, na podstawie których zostały wyprowadzone promienie jonowe, mają w pewnej mierze charakter hipotetyczny, np. założenie, że wskutek polaryzacji na powierzchni adsorbującej należy uwzględnić zamiast promienia jonowego — promień atomowy, jednakże trzeba przyznać, że wyniki pomiarów są zachęcające. Uzyskane bowiem wartości promieni jonowych dla jonów mało zhydratyzowanych, są zgodne z wartościami otrzymanymi na podstawie analizy roentgenograficznej. Różnice z kolei w promieniach jonowych, oznaczonych z pomiarów koagulacji i na podstawie analizy roentgenograficznej, rzucają światło na stopień hydratacji jonów.

Możnaby zrobić uwagę, że w rozumowaniach B. T e Ź a k a brak jest uwzględnienia możliwości przebiegu adsorbpcji wymiennej między jonami powłoki zewnętrznej ultramikronów i jonami z roztworu. Adsorbpcja bowiem wymienna mogłaby odgrywać pewną rolę zwłaszcza w tych przypadkach, gdy powłokę zewnętrzną ultramikronów tworzą kationy jednowartościowe, lub kationy dwuwartościowe o małym promieniu, a więc o dużej hydratacji, np. jony magnezu. Pominięcie adsorbpcji wymiennej może być jednak usprawiedliwione minimalnym stężeniem stabilizującego elektrolitu.

W dalszych pracach zamierzam oznaczyć promienie jonowe na podstawie pomiarów koagulacji zoli rodanku i jodku srebra, zarówno w roztworze wodnym, jak i w roztworach niewodnych.

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

Autor przeprowadził badania nad koagulacją hydrozolu chlorku srebra, uzyskując następujące wyniki:

1) Oznaczono wartości koagulacyjne hydrozolu chlorku srebra dla różnych elektrolitów za pomocą fotokolorymetru Langego, z dwiema fotokomórkami sprzężonymi różnicowo.

2) Na podstawie znalezionych wartości koagulacyjnych obliczono promień jonu dominującego dla jonów jedno-, dwu-, trój- i czterowartościowych.

3) Stwierdzono, że promienie jonów potasu, strontu, baru, lantanu, ceru i toru, oznaczone z wartości koagulacyjnych, są zupełnie zgodne z wartościami obliczonymi z analizy roentgenograficznej.

4) Promienie jonów magnezu, wapnia, cynku, miedzi, żelaza i glinu, obliczone z wartości koagulacyjnych, są większe niż obliczone z analizy roentgenograficznej. Występujące różnice wyjaśniono zjawiskiem hydratacji.

5) Wartości koagulacyjne jonów ołowiwych i jonów cyrkonu są znacznie mniejsze od wartości koagulacyjnych innych jonów tej samej wartościowości. Należy przypuszczać, że różnice są wywołane odmienną strukturą warstewki powierzchniowej.

Wyrażam podziękowanie Kierownikowi Zakładu Prof. Dr Antoniemu Basińskiemu, za stworzenie mi warunków, umożliwiających pracę naukową.

Zakład Chemii Fizycznej
Uniwersytetu M. Kopernika
w Toruniu

S u m m a r y.

Following results were obtained in the investigation of silver chloride sols:

1. The critical concentrations of various cations coagulating primary particles were determined by means of Lange's photocolormeter with two photocells.

2. The critical concentration of coagulation obtained was used for the calculation of the radii of the corresponding ions in aqueous solutions.¹⁾

3. It was found that the ionic radii of potassium, strontium, barium, lanthanum, cerium and thorium, obtained from coagulation measurements agree with those determined by X-ray analysis of crystals.

4. The ionic radii of hydrogen, magnesium, calcium, zinc, iron and aluminium were found to be greater than those determined by X-ray analysis. This can be explained by assuming hydration of ions.

5. The critical concentrations of coagulation for Pb^{2+} and Zr^{4+} ions are lower than those for other ions of equal valency.

PRZYPISY.

- 1) B. Tężak, Z. Physik. Chem. A. 190, 257 (1942) A. 191, 270 (1942). Archiv Za Kemiju XIX, 29 (1947).
- 2) Wo. Ostwald, Kolloid — Z. 85, 34, 45 (1938).
- 3) A. Basiński, Kolloid — Beiheften XXXVI, 257 (1932).
- 4) G. Wiegner, Z. Pflanzenernähr. Düng. u. Bodenk. A 14, 321 (1929). G. Wiegner i H. Jenry, Kolloid — Z. 42, 268 (1927).
- 5) F. Paneth, Physik. Ztschr. 15, 924 (1914).

WITOLD WINNICKI

OTRZYMYWANIE PODTLENKU AZOTU DROGĄ UTLENIANIA AMONIAKU NA KATALIZATORACH TLENKOWYCH

NITROUS OXIDE AS A PRODUCT OF OXIDATION OF AMMONIA ON OXIDE CATALYSTS

(Otrzymano dn. 6. VII. 1949.).

Zadaniem powyższej pracy było zbadanie warunków występowania podtlenku azotu w reakcji katalitycznego utleniania amoniaku. Chodziło głównie o ustalenie optymalnych warunków występowania N_2O w celu ewentualnego wykorzystania tej reakcji do produkcji N_2O na skalę techniczną.

Bodźcem do poszukiwania N_2O w produktach utleniania gazowego NH_3 tlenem czystym lub tlenem powietrza była tzw. teoria nitroksylowa mechanizmu reakcji, podana przez *Andrusowa*. Znalezione na razie niewielkie ilości N_2O przy zastosowaniu kontaktów tlenkowych, ale także i na Pt.

Pierwsze badania ilościowe przeprowadził *Nagla*¹⁾ na kontakcie z MnO_2 . Wykonał on dwie serie pomiarów z mieszaniną NH_3 z powietrzem o zawartości 8% i 1% NH_3 . Szybkość przepływu wahała się od 0,1 l. na godzinę do 80 l. na godzinę, a więc w bardzo szerokich granicach. N_2O znajdowano w temp. od około 100 do 500°; w wyższych temperaturach występuje NO, we wszystkich temperaturach większa lub mniejsza ilość niezwiązanego azotu. Wydajność N_2O w warunkach optymalnych wynosiła około 70%, zastosowanie katalizatora z MnO_2 , Fe_2O_3 i Bi_2O_3 pozwoliło osiągnąć do 90%.

W dyskusji nad referatem *Nagla*, *Bodenstein* i *Andrusowa*²⁾ próbowali rozpatrzyć wyniki *Nagla* z punktu widzenia teorii nitroksylowej, *Andrusow* nadto z punktu widzenia swych poglądów na rolę dyfuzji wstecznej. *Bodenstein* zarzucił później teorię nitroksylową mechanizmu reakcji na rzecz teorii hydroksylaminowej³⁾. Komentarze *Andrusowa* do pracy *Nagla* podał krytyce *Zawadzki*⁴⁾.

W związku z pracą *Nagla* i innymi I. G. zgłosiło kilka patentów na otrzymywanie N_2O drogą utleniania amoniaku⁵⁾.

Kraus i *Neuhaus*⁶⁾ badali utlenianie NH_3 wobec różnych kontaktów tlenkowych w temperaturach niskich, znaleźli duży wpływ ro-

dzaju tlenu. Wpływu czasu zetknięcia mieszaniny gazowej z kontaktem nie badali. Wyniki swej pracy rozpatrzyli z punktu widzenia teorii mechanizmu reakcji opracowanej przez B o d e n s t e i n a. Krótki zarys tej teorii podaje M a r c z e w s k a w pracy przygotowanej do druku w Rocznikach Chemii, gdzie podano również krótki zarys schematu reakcji, zaproponowany przez Z a w a d z k i e g o ⁷⁾ na odczycie, poświęconym omówieniu całokształtu zagadnienia utleniania NH_3 wobec kontaktów. Omówienie wyników moich doświadczeń, podanych w pracy niniejszej, z punktu widzenia teorii mechanizmu reakcji nastąpi łącznie z innymi po ukończeniu będących w toku doświadczeń w Zakładzie Technologii Chemicznej Nieorganicznej Politechniki Warszawskiej.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.

O p i s a p a r a t u r y i m e t o d y p o m i a r u. Zasadniczą częścią aparatury był piec kontaktowy ze szklanej rury duranowej o średnicy 60 mm i długości 330 mm. Górna część pieca zamknięta była korkiem szlifowanym, przez który doprowadzano gazy reakcyjne, dolna zwężona kończyła się rurką stanowiącą wylot gazów poreakcyjnych. Urządzenie chłodzące pieca składało się z koncentrycznej rury wewnętrznej o śred. 20 mm, oraz płaszczu zewnętrznego. Spirala do ogrzewania elektrycznego nawinięta była na płaszczu chłodzącym. Katalizator spoczywał na siatce z kwasoodpornych drucików awestowych. Do mierzenia temperatury służyły dwa termometry na 620° umieszczone w rurkach z cienkiego szkła, wmontowanych w ściany pieca na wysokości 4 i 8 cm nad siatką awestową. Pozwalało to zmierzyć temperaturę górnej powierzchni katalizatora o wysokości wypełnienia 4 i 8 cm. Pod uwagę brano wskazania tego tylko termometru, który znajdował się na górnej powierzchni katalizatora, tj. w miejscu, gdzie reakcja przebiegała najintensywniej. W produktach reakcji analizowano NO_2 i N_2O oraz N_2 (dopełnienie do 100%). W żadnym wypadku nie stwierdzono występowania w gazach poreakcyjnych NO. Powstający początkowo na kontakcie NO utlenia się w przestrzeni gazowej na NO_2 , absorbowane na stałym wilgotnym NaOH.

Zmniejszenie objętości próbki gazu dawało zawartość NO_2 , a zatem NO. Następnie rozkładano N_2O na rozżarzonej spirali platynowej. Całkowity rozkład następował dopiero po kilku minutach (4—8 min.) Ze zwiększenia objętości obliczano zawartość N_2O . Wydajność NO, znajdowanego jako NO_2 i N_2O , obliczano w stosunku do użytego NH_3 . Uzupełnienie do 100% dawało N_2 .

W żadnym doświadczeniu nie stwierdzono w gazach poreakcyjnych obecności amoniaku, całą analizę przeprowadzono świeżo destylowaną rtęcią. Stosowane biurety pozwalały na odczyty z dokładnością

do 0,1 cm³ (drugi znak po przecinku można było określić tylko w przybliżeniu). Aparat analityczny przed wykonaniem pomiaru przepłukiwano gazem analizowanym.

Zbadano dwa katalizatory tlenkowe o składzie:

- I. CuO — 32,58%, MnO₂ — 65,62%
- II. Fe₂O₃ — 79,45%, Bi₂O₃ — 11,53%, MnO₂ — 7,21%.

Wielkość ziarna wynosiła od 4 do 6 mm. Przebieg reakcji utleniania amoniaku na wyżej podanych katalizatorach badano w granicach temperatur od 152 do 400° i przy szybkościach przepływu gazów przez piec od 1,1 do 4,4 cm. Czas zetknięcia z katalizatorem wahał się od 7,3 do 0,9 sekund. Wysokość warstwy katalizatora wynosiła 8 cm³, tylko w doświadczeniu opisanym w tablicy IV stanowiła 4 cm. — Skład mieszaniny reakcyjnej był stały i wynosił 90% O₂ i 10% NH₃. Przy danej szybkości przepływu oznaczano wydajność N₂O w zależności od temperatury.

Amoniak i tlen pobierano z butli stalowych zaopatrzonych w wentyle redukcyjne. Skład mieszaniny reakcyjnej i jej szybkość przepływu regulowano przy pomocy fleometrów. Gazy po przejściu przez mieszalnik dostawały się do rozgrzanego uprzednio prądem elektrycznym pieca kontaktowego. Mieszaninie reakcyjnej nadawano w piecu bieg z góry na dół, aby osiągnąć lepsze wymieszanie oraz aby gazy wchodziły w bezpośredni kontakt z katalizatorem, nie stykając się uprzednio z siatką awestową.

Po zapoczątkowaniu reakcji proces przebiega dalej kosztem własnego ciepła tak, że można wyłączyć ogrzewanie elektryczne. Temperatura w warstwie katalizatora rośnie gwałtownie, przy czym początkowo wzrost ten jest szybszy w warstwie środkowej. W miarę przebiegu procesu temperatura warstwy górnej stopniowo zrównuje się z temperaturą warstwy środkowej, przekracza ją i po pewnym czasie ustala się w ten sposób, że maksimum leży na górnej powierzchni katalizatora. Ta temperatura maksymalna jest charakterystyczna dla danego stosunku O₂/NH₃ i danej szybkości przepływu. Temperaturę procesu w tych warunkach zmieniało, stosując chłodzenie powietrzem lub dodatkowe ogrzewanie prądem elektrycznym, którego natężenie regulowano opornicą.

Gazy poreakcyjne przepuszczano przez chłodnicę spiralną, chłodzoną z zewnątrz strumieniem powietrza, gdzie następowało wykroplenie pary wodnej powstałej w reakcji. Po wykropleniu pary wodnej pobierano próbki do analizy. Na podstawie składu mieszaniny idącej do reakcji i zawartości NO₂ i N₂O w mieszaninie poreakcyjnej po usunięciu pary obliczano, jaka część NH₃ przeszła w N₂O, NO i N₂.

W y n i k i p o m i a r ó w. Sposobem wyżej podanym dokonano 7-miu serii pomiarów, zmieniając szybkość przepływu mieszaniny reakcyjnej oraz w jednej serii pomiarów wysokość warstwy katalizatora. W każdej serii pomiarów ustalono zależność wydajności N₂O, NO i N₂ od

temperatury. Duże szybkości przepływu (od 100 do 400 l. na godzinę), nie spotykane w innych podobnych pracach, związane były z dużymi wymiarami aparatury, mającej cechy aparatury ćwierć-technicznej.

Otrzymane wyniki pomiarów zestawione są w tabelach oraz zilustrowane załączonymi wykresami. W tablicach podałem część NH_3 w procentach, która przeszła w N_2O , w NO oraz w azot niezwiązany N_2 . Na wykresach podałem obszary występowania wyżej wymienionych produktów reakcji.

Doświadczenia z kontaktem Nr I o składzie: 32,58% CuO i 65,62% MnO_2

T a b l i c a I.

szybkość przepływu 100 l/g, czas zetknięcia mieszaniny z kontaktem 7,3 sek.

Temp. °C	% NO	% N_2O	% N_2
152	0,9	13,8	85,3
178	1,7	17,4	80,9
214	4,3	24,3	71,4
226	4,3	38,0	57,7
285	9,0	44,6	46,4
310	13,7	41,2	45,1
350	20,5	34,3	45,2
385	24,0	27,4	48,6

T a b l i c a II.

szybkość przepływu 200 l/g, czas zetknięcia mieszaniny z kontaktem 3,7 sek.

Temp. °C	% NO	% N_2O	% N_2
180	8,6	27,6	63,8
220	16,9	34,3	48,8
259	20,3	41,0	38,7
293	25,5	47,6	26,9
327	27,2	47,6	25,2
350	30,6	45,2	24,2
380	33,9	47,4	18,7
415	35,5	44,0	20,5

T a b l i c a III.

szybkość przepływu 300 l/g, czas zetknięcia mieszaniny z kontaktem 2,4 sek.

Temp. °C	% NO	% N_2O	% N_2
193	10,3	31,0	58,7
220	13,7	37,7	48,6
275	23,8	51,1	25,1
322	32,1	57,4	10,5
350	33,8	57,4	8,8
420	37,1	57,2	5,3

T a b l i c a IV.

szybkość przepływu 400 l/g, czas zetknięcia mieszaniny z kontaktem 0,9 sek.

Temp. °C	% NO	% N ₂ O	% N ₂
205	16,3	31,0	52,7
252	32,3	46,4	21,3
310	42,0	52,8	5,2
375	47,0	43,7	9,3
402	47,1	40,3	12,6
420	49,6	37,0	13,4

Doświadczenia z kontaktem Nr II o składzie 79,45% Fe₂O₃, 11,53% Bi₂O₃
i 7,21% MnO₂.

T a b l i c a V.

Szybkość przepływu 100 l/g, czas zetknięcia mieszaniny z kontaktem 7,3 sek.

Temp. °C	% NO	% N ₂ O	% N ₂
172	—	34,7	65,3
206	—	51,7	48,3
260	1,7	64,9	33,4
302	1,7	64,9	33,4
352	4,3	61,7	34,0
390	6,8	61,6	31,6

T a b l i c a VI.

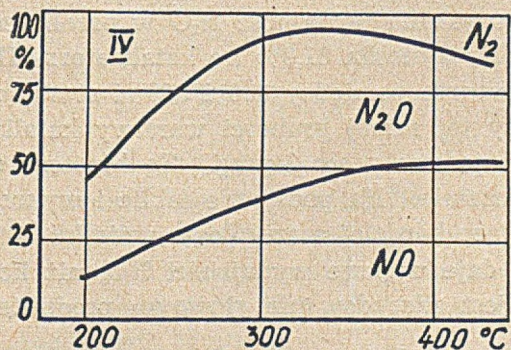
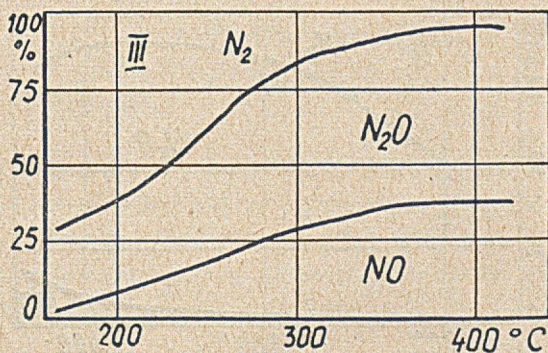
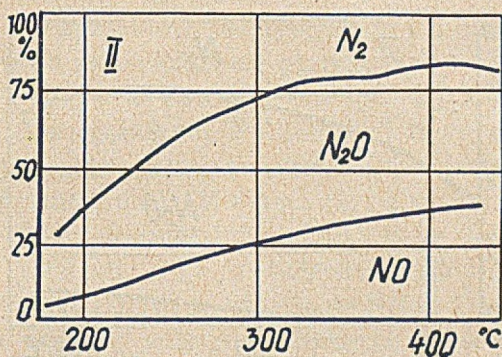
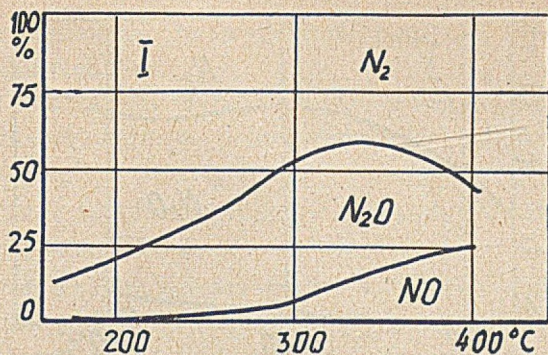
Szybkość przepływu 200 l/g, czas zetknięcia mieszaniny z kontaktem 3,7 sek.

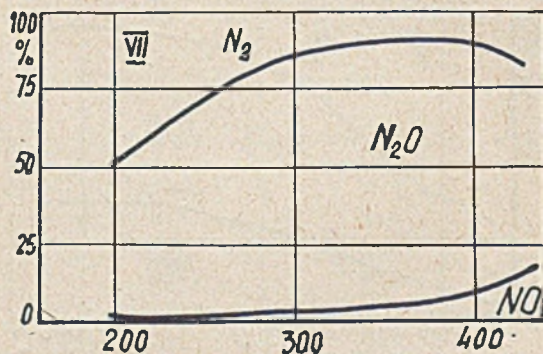
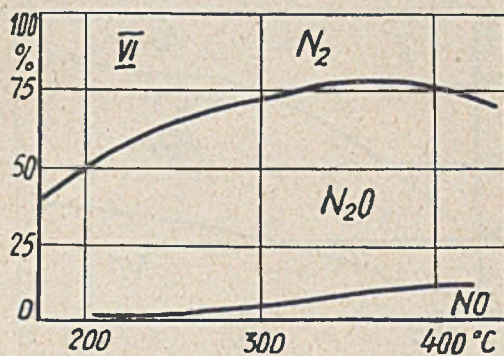
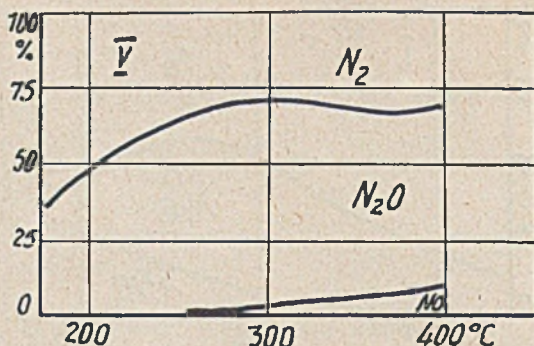
Temp. °C	% NO	% N ₂ O	% N ₂
178	—	44,9	55,1
224	0,9	55,2	43,9
270	1,7	65,1	33,2
322	4,2	68,4	27,4
360	8,5	68,3	23,2
408	10,2	64,9	24,9

T a b l i c a VII.

Szybkość przepływu 300 l/g, czas zetknięcia mieszaniny z kontaktem 2,4 sek.

Temp. °C	% NO	% N ₂ O	% N ₂
207	—	55,1	46,6
248	0,9	68,6	30,5
290	1,7	75,2	23,1
330	2,7	81,9	15,4
380	7,7	81,6	10,7
430	11,9	71,5	16,6





Maksymalna uzyskana wydajność N_2O w przeliczeniu na wprowadzony do reakcji NH_3 wynosiła 81,9% na katalizatorze II. Być może, że pracując w temperaturze pomiędzy 330 i 380° i stosując szybkość przepływu 400 l/g. przy tej samej grubości warstwy katalizatora, możnaby uzyskać wydajność jeszcze nieco lepszą. Tę hipotezę trzeba by jednak sprawdzić doświadczalnie. Na podstawie tablic i wykresów można wyprowadzić następujące bardziej szczegółowe wnioski:

1) Kontakt I daje większe wydajności NO , niż kontakt drugi; na kontakcie II N_2O jest zdecydowanie głównym produktem reakcji utleniania.

2) Na obu kontaktach im wyższa temperatura, tym więcej znajdujemy NO w produktach reakcji.

3) Na obu kontaktach wydajność N_2O w miarę podwyższania temperatury początkowo wzrasta, przechodzi przez maksimum i następnie maleje.

4) Zwiększenie szybkości przepływu w stałej temperaturze wpływa na zwiększenie wydajności NO.

5) Zwiększenie szybkości przepływu w stałej temperaturze wpływa również na kontakcie II na zwiększenie wydajności N_2O , na kontakcie I w temperaturach wyższych wydajność N_2O przechodzi przez maksimum.

Zachowanie się kontaktów tlenkowych jest z punktu widzenia wydajności N_2O różne od zachowania się platyny; jak wykazały doświadczenia Tuszyńskiego i Marczewskiej w Zakładzie Technologii Chemicznej Nieorganicznej Politechniki Warszawskiej wydajność N_2O na Pt zmniejsza się w miarę zwiększania przepływu. Na kontaktach tlenkowych w doświadczeniach Kępińskiego w Zakładzie Technologii Chemicznej Nieorganicznej Politechniki Warszawskiej, oraz w pracy Kraussa i Neuhaua⁶⁾ stwierdzono silny rozkład N_2O w temperaturach, w których studiowano utlenianie NH_3 . Ten rozkład N_2O łącznie, być może, z dyfuzją wsteczną, tłumaczy obserwacje wymienione w punkcie 5).

6) Na obu kontaktach ilość niezwiązanego N_2 w produktach reakcji jest tym większa, im niższa temperatura i na ogół tym mniejsza, im większa jest szybkość przepływu.

Inżynierowi Eugeniuszowi Błasiakowi, z którego inicjatywy i pod którego kierunkiem wykonałem pracę powyższą, składam serdeczne podziękowanie. Prof. Józefowi Zawadzkiemu dziękuję za szczegółową rozmowę na temat wyników pracy, bardzo dla mnie pomocną przy redagowaniu wniosków.

Państwowa Fabryka Związków Azotowych
w Chorzowie

Summary

The formation of NO and NO_2 in the oxidation of ammonia on two oxide catalysts (composition see page 390) was studied with following results.

1) Catalyst No. I gave better yields of NO than catalyst No. II. When catalyst No. II was used, N_2O was essentially the main product of reaction.

2) The higher the temperature, the more NO was found in reaction products. This applied to both catalysts.

3) With increase of temperature the yield of N_2O (on both catalysts) first rises, passes a maximum, and then falls.

4) The increase in the rate of flow results in higher yields of NO .

5) With increasing rate of flow at constant temperature a steady rise in the yields of N_2O in the case of catalyst No. II occurred. With catalyst No. I a maximum yields of N_2O was observed in the region of higher temperatures.

The behaviour of the oxide catalysts was different from that of platinum as far as yields of N_2O were concerned.

It was proved by the experiments of *T u s z y ń s k i* and *M a r c z e w s k a* (Laboratory of Inorganic Technology, Institute of Technology, Warsaw), that the yield of N_2O on platinum is diminished with increasing rate of flow.

K ę p i ń s k i (from the same Laboratory) and *K r a u s s* and *N e u h a u s*⁶⁾ stated a considerable decomposition of N_2O at the temperatures of their experiments.

This decomposition and possibly also the countercurrent diffusion explains the facts quoted in p. 5.

PRZYPISY

- 1) *N a g e l*. Z. Elektrochem. 36 (1930) 754; 2) *A n d r u s s o w i B o d e n s t e i n*. Z. Elektrochem. 36 (1930) 756; 3) *B o d e n s t e i n*. Z. Elektrochem. 47 (1941) 287, 501; 4) *Z a w a d z k i*. Roczniki Chemii 22 (1948) 230; 5) D. R. P. 498808 Kl. 12 i gr. 26; D. R. P. 503200 Kl. 12 i gr. 26; I. G. Farbenindustrie; 6) *K r a u s s i N e u h a u s*. Z. phys. Chem. B. 50 (1941) 323; 7) Odczyt wygłoszony na Walnym Zgromadzeniu Polskiego Tow. Chemicznego, 19 lutego 1949 r.

KAZIMIERZ TUSZYŃSKI

PODTLENEK AZOTU JAKO PRODUKT UTLENIANIA AMONIAKU NA KONTAKCIE PLATYNOWYM*)

NITROUS OXIDE AS A PRODUCT OF OXIDATION OF AMMONIA ON PLATINUM CATALYST

(Otrzymano dn. 6. VII. 1949)

Praca niniejsza stanowi dalszy ciąg prac prowadzonych w okresie międzywojennym, począwszy od r. 1921, w Zakładzie Technologii Chemicznej Nieorganicznej Politechniki Warszawskiej. Zestawienie prac opublikowanych, oraz krótkie streszczenie wyników doświadczeń, wykonanych przed wojną, do których materiały spaliły się całkowicie w okresie powstania warszawskiego, zostało podane w referacie *Z a w a d z k i e g o*¹⁾.

Okres badań naukowych poświęconych reakcji utleniania NH_3 zapoczątkowała praca *O s t w a l d a*²⁾.

Po pierwszej wojnie światowej, do r. 1930 wykonano w różnych krajach szereg prac na temat utleniania amoniaku w warunkach zbliżonych do fabrycznych. Przepuszczano mieszaninę amoniaku z tlenem, powietrzem, lub powietrzem wzbogaconym w tlen, w różnych stosunkach przez różne kontakty, w różnych temperaturach i przy rozmaitych czasach zetknięcia gazów z kontaktem, badając wpływ poszczególnych czynników i ich wzajemną zależność. Z tego okresu datują się prace *P a s c a l a i D e c a r r i e r'a*, *N e u m a n n a i R o s e g o*, *P a r s o n s a*, *W e n g e r a i U r f e r a*, *R e i n d e r s a i C a t s a*, *Z a w a d z k i e g o* i współpracowników, *A n d r u s s o w a* i innych³⁾. We wszystkich wymienionych pracach w bilansie materialnym podawano trzy pozycje: nieprzereagowany amoniak; tlenek azotu; reszta azotu jako azot niezwiązany.

W okresie późniejszym *B o d e n s t e i n*⁴⁾ i jego współpracownicy zajęli się mechanizmem reakcji, stosując zmienione metody doświadczalne, nie uwzględniając jednak w dostatecznym stopniu zdobyczy okresu poprzedniego. Prace *B o d e n s t e i n a* i jego uczniów omówione zostały pokrótce w referacie *K. M a r c z e w s k i e j* we Wrocławiu, a następnie w większym opracowaniu *J. Z a w a d z k i e g o*⁵⁾. Tutaj ograniczę się

*) Według referatu wygłoszonego na V Zjeździe Chemików Polskich we Wrocławiu.

do stwierdzenia, że sprawa mechanizmu reakcji nie jest jeszcze wyjaśniona i wymaga dalszych studiów, które by uwzględniały wszystkie obserwacje dotychczasowe.

Ze wzrostem temperatury w określonym czasie zetknięcia z kontaktem platynowym wydajność tlenku azotu rośnie do pewnego maksimum, obserwowanego w granicach 500—1100°C, zależnie od rodzaju katalizatora i innych czynników, poczem spada; ze wzrostem szybkości przepływu w stałej temperaturze wydajność rośnie do pewnego maksimum, następnie maleje. Temperatura optymalna wzrasta zatem w miarę zmniejszania się czasu zetknięcia. Należy pamiętać jeszcze o takich czynnikach, jak skład gazów idących na kontakt, rodzaj katalizatora, grubość jego warstwy, co ma zresztą związek z czasem zetknięcia gazów z katalizatorem, czynnikiem odwrotnie proporcjonalnym do szybkości przepływu itp.

Prace wyżej wymienione nie uwzględniały jednego z produktów reakcji, tj. podtlenku azotu, który wliczamy w bilansach do pozycji „niezwiązany“ azot. Prac ilościowych na kontakcie platynowym, mających na celu oznaczanie wydajności podtlenku azotu w zależności od warunków doświadczenia do tej pory nie prowadzono, sam fakt występowania N_2O jako produktu utlenienia na Pt został stwierdzony przez Harę i Bodensteina (1930). Doświadczenia v. Nagla, Kraussa i Neuhausea oraz Winnickiego, w których zajmowano się podtlenkiem azotu, znajdując bardzo poważne jego ilości, były prowadzone na kontaktach tlenkowych; część z nich miała na celu znalezienie warunków otrzymania jak największej wydajności podtlenku azotu.

Zadaniem mojej pracy było wprowadzenie do bilansu katalitycznego utleniania amoniaku na platynie czwartej pozycji: podtlenku azotu.

W doświadczeniach zastosowałem następującą aparaturę: amoniak i powietrze z butli stalowych przechodziły przez wycechowane fleometry, po wymieszaniu przechodziły przez przyrząd, utrzymujący stałość ciśnienia i wchodziły do pieca. Piec składał się z dwóch dość szczelnie przylegających do siebie koncentrycznych rurek: kwarcowych; wewnętrzna była przecięta, a pomiędzy jej częściami umieściłem podwójnie złożoną siatkę platynową (o średnicy 6,5 mm i 3600 oczkach na 1 cm²).

Mieszanina reakcyjna zawierająca około 10,5% NH_3 wchodziła do pieca od góry, dołem wychodziły produkty reakcji. Kanał wewnętrzny był bardzo zwężony przez umieszczenie w nim dwóch kwarcowych osłon do termopary. Piec miał dodatkowe urządzenie zapewniające równomierne dopływy ciepła do przestrzeni kontaktowej, był ogrzewany prądem elektrycznym, umożliwiającym pracę w granicach 200—700°C. Temperaturę wewnątrz pieca mierzyłem termoparą nikiel-chromnikiel, wsuniętą od dołu. Piec w ten sposób zbudowany nie miał martwej przestrzeni, a powierzchnia przekroju była tak mała, by gazy poreakcyjne przebywały

w obszarze o wysokiej temperaturze jak najkrócej. Miało to na celu zdławienie procesów ubocznych, które mogły przebiegać przed kontaktem lub po kontakcie. Gazy przechodziły do aparatu 10-kulkowego, wypełnionego kwasem siarkowym o gęstości 1,84, gdzie ulegały absorpcji: nieprzereagowany amoniak oraz tlenki azotu poza N_2O . Pozostały gaz przechodził do butli, wypełnionej nasyconym wodnym roztworem siarczanu glinu, który bardzo słabo rozpuszcza N_2O . Butla była zaopatrzona w manometr.

Doświadczenia obejmowały trzy serie pomiarów o różnych szybkościach przepływu; każda seria obejmowała szereg doświadczeń w różnych temperaturach.

Przebieg każdego doświadczenia był następujący: ogrzewałem piec i przepuszczałem następnie mieszaninę amoniaku z powietrzem aż do ustalenia się żądanej temperatury, spalając produkty reakcji w płomieniu gazowym. Gdy warunki doświadczenia były już ustalone, włączałem system odbieralników, uważając, aby warunki nie uległy zmianie. Jednocześnie otwierałem dolny kran w manometrze przy butli i zbierałem wypływający roztwór siarczanu glinu w cechowanym naczyniu z podziałką. Czas trwania jednego doświadczenia był 15, względnie 30 minut; po upływie tego czasu odłączałem odbieralniki od pieca, nie zamykając odpływu roztworu, aby przeciągnąć przez cały system odbieralników produkty reakcji znajdujące się w dużej bańce aparatu 10-kulkowego; pominięcie tej czynności doprowadziłoby do fałszywego bilansowania produktów reakcji. Po upływie pewnego okresu czasu zamykałem wypływ roztworu. Następnie dolewałem przez lejek umieszczony w górze manometru część roztworu zebranego w naczyniu z podziałką aż do wyrównania ciśnienia wewnątrz butli z ciśnieniem atmosferycznym. Wtedy dopiero odczytywałem objętość roztworu w cechowanym naczyniu, znajdując w ten sposób objętość gazu zawartego w butli.

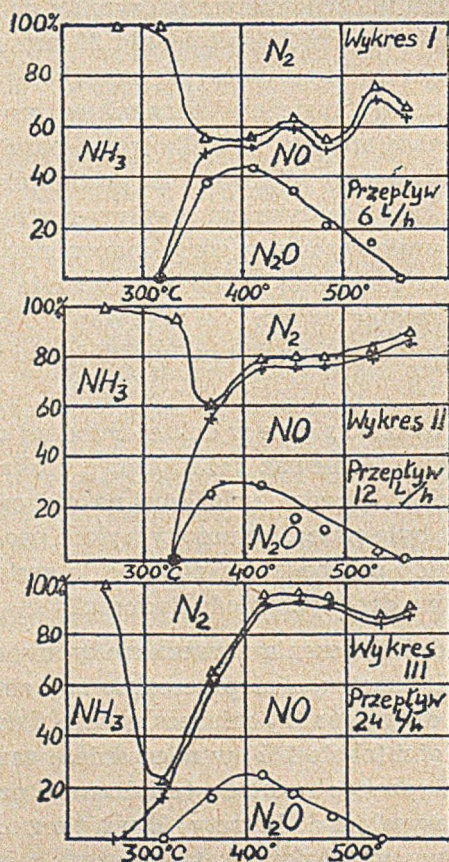
W czasie pracy okazało się, że w dolnej chłodnej części pieca skraplają się produkty reakcji. Ponieważ każdorazowe płukanie pieca i analizowanie zawartości byłoby bardzo uciążliwe na tle ogólnych warunków, w jakich prowadzona była praca, zmuszony byłem podgrzewać dodatkowo dół pieca i w ten sposób przepędzać skropliny do systemu odbieralników. Mogło to być przyczyną drobnych niedokładności.

Po ukończeniu doświadczenia oznaczałem w kwasie siarkowym tlenki azotu za pomocą nitrometru, a nieprzereagowany amoniak bądź kolorymetrycznie, bądź też drogą analizy miareczkowej. Podtlenek azotu, znajdujący się w małej ilości (około 1%) w mieszaninie gazowej w butli oznaczałem metodą katalitycznego rozkładu termicznego na gąbce platynowej. Mieszaninę gazową zasysałem do biurety B u n t e g o. Łączyłem biuretę przez rurkę kwarcową wypełnioną katalizatorem z systemem 2 naczyń

połączonych, wypełnionych solanką. Do biurety dołączona była butla wypełniona również solanką. Manewrując odpowiednio naczyniami, przepędzałem pobraną próbkę kilkakrotnie przez katalizator. Następował rozkład według równania: $N_2O \rightarrow N_2 + \frac{1}{2} O_2$. Podwojony przyrost objętości jest więc miarą zawartości podtlenu azotu w mieszaninie. Objętość wprowadzonego amoniaku, gazu w butli w systemie absorpcyjnym oraz tlenu azotu, otrzymaną w analizie w nitrometrze, przeliczałem wg wzoru Clapeyrona. Otrzymane wyniki przeliczałem na azot i określałem w %% wprowadzonego pod postacią amoniaku azotu w czterech pozycjach: nieprzereagowany amoniak; tlenki azotu; podtlenek azotu; reszta azotu przyjęta jako azot niezwiązany.

Wyniki wszystkich doświadczeń podałem w tablicach oraz w ujęciu graficznym. Pominęto doświadczenia wstępne, dotyczące okresu dojrzewania kontaktu ¹⁾.

Na wykresach I, II i III podano ooszary występowania poszczególnych produktów reakcji.



W tablicach I—III podano wyniki 3 serii doświadczeń wykonanych przy różnych szybkościach przepływu, w tablicach następnych zestawiono wyniki otrzymane w stałej temperaturze przy różnych szybkościach przepływu. % N_2O , NO , N_2 , NH_3 , podany w tablicach oznacza, ile % N w obliczeniu na azot zawarty we wprowadzonym amoniaku przeszło w NO , N_2O , N_2 lub zostało niezmienione (NH_3).

Tablica I.
(szybkość przepływu 6 l/g.)

Temp. °C.	$N_2O\%$	$NO\%$	$N_2\%$	$NH_3\%$
218	0	0	0	100
273	0	0	0	100
320	0	0	0,2	99,8
358	37,6	11,8	45,8	4,8
411	42,5	12,6	41,3	3,6
447	34,8	25,8	37,0	2,4
449	33,5	23,9	39,6	3,0
480	21,5	27,2	44,7	7,0
518	15,6	53,9	30,3	0,2
555	0	61,7	38,2	0,1

Tablica II.
(szybkość przepływu 12 l/g.)

Temp. °C.	$N_2O\%$	$NO\%$	$N_2\%$	$NH_3\%$
266	0	0	1,1	98,9
323	0	0	6,6	93,4
367	23,6	32,8	40,1	3,5
415	27,9	49,9	19,4	2,8
449	16,1	57,8	25,3	0,8
480	13,0	63,0	22,7	1,3
530	4,0	73,5	21,5	1,0
555	0	84,8	14,0	1,2

Tablica III.
(szybkość przepływu 24 l/g.)

Temp. °C.	$N_2O\%$	$NO\%$	$N_2\%$	$NH_3\%$
271	0	0	0	100
318	0	14,9	78,8	6,3
363	13,5	46,0	36,9	3,6
412	25,0	67,0	15,5	2,5
446	18,7	74,8	5,3	1,2
480	9,3	82,6	6,9	1,2
528	0	83,9	15,2	0,9
555	0	85,8	12,3	1,9

T a b l i c a I V.

Temp. °C.	Przepływ w cm ³ /godz.	N ₂ O %	NO %	N ₂ %	NH ₃ %
320	5330	0	0	0,2	99,8
323	11860	0	0	6,6	93,4
318	22330	0	14,9	78,8	6,3

T a b l i c a V.

Temp. °C.	Przepływ w cm ³ /godz.	N ₂ O %	NO %	N ₂ %	NH ₃ %
358	5895	37,6	11,8	45,3	4,8
367	12170	23,6	32,8	40,1	3,5
363	23140	13,5	46,0	36,9	3,6

T a b l i c a V I.

Temp. °C.	Przepływ w cm ³ /godz.	N ₂ O %	NO %	N ₂ %	NH ₃ %
411	5900	42,5	12,6	41,3	3,6
415	12310	27,9	49,9	19,4	2,8
412	23230	25,0	57,0	15,5	2,5

T a b l i c a V I I.

Temp. °C.	Przepływ w cm ³ /godz.	N ₂ O %	NO %	N ₂ %	NH ₃ %
449	5820	34,1	24,8	38,4	2,7
449	12560	16,1	57,8	25,3	0,8
446	22280	18,7	74,8	5,3	1,2

T a b l i c a V I I I.

Temp. °C.	Przepływ w cm ³ /godz.	N ₂ O %	NO %	N ₂ %	NH ₃ %
480	5930	21,1	27,2	44,7	7,0
480	13150	13,0	63,0	22,7	1,3
480	22720	9,3	82,6	6,9	1,2

T a b l i c a I X.

Temp. °C.	Przepływ w cm ³ /godz.	N ₂ O %	NO %	N ₂ %	NH ₃ %
518	5920	15,6	53,9	30,3	0,2
530	12330	4,0	73,5	21,5	1,0
528	23340	0	83,9	15,2	0,9

T a b l i c a X.

Temp. °C.	Przeptyw w cm ³ /godz.	N ₂ O	NO	N ₂	NH ₃
		%	%	%	%
555	5740	0	61,7	38,2	0,1
555	13665	0	84,8	14,0	1,2
555	23240	0	85,8	12,3	1,9

Z kolei chciałbym podać kilka uwag krytycznych, dotyczących moich doświadczeń.

W pewnych temperaturach powstaje koloidalny azotan amonu, przechodzący w niezmienionej postaci przez odbieralniki, nie ulegając absorpcji. Azot w nim związany wymyka się z pod kontroli analitycznej i niewątpliwie ilość niezwiązanego azotu w reakcji, podana w tablicach, jest nieco większa od prawdziwej.

Drugie zastrzeżenie należy zrobić co do sposobu oznaczania podtlenku azotu. Najdokładniejszą metodą oznaczania byłoby skroplenie produktów przez wymrażanie celem oddzielenia N₂O od gazów towarzyszących i analiza gazu otrzymanego po odmrożeniu. Stosowana przeze mnie metoda analityczna dawała dość duży błąd ze względu na małą zawartość podtlenku azotu w mieszaninie gazów zebranych w butli. Podkreślić też należy, że dodanie siarczanu glinu do wody obniża w niej rozpuszczalność podtlenku, lecz jej całkowicie nie eliminuje. Należałoby stosować rtęć. Niestety, środki, którymi rozporządzałem, nie tylko uniemożliwiały mi wymrażanie produktów reakcji i pozbycie się w ten sposób azotu i nadmiaru powietrza, rozcieńczających produkty reakcji, ale również nie pozwalały nawet na zastosowanie rtęci w aparaturze do oznaczania N₂O.

Trzecie zastrzeżenie należy uczynić co do ścisłości pomiarów temperatury. Termopara nie wskazuje bowiem temperatury reakcji, gdyż rurka pirometryczna leży w pewnej odległości od kontaktu; doświadczenie wskazuje znaczną różnicę mierzonej temperatury pomiędzy termoparą umieszczoną przed kontaktem, tzn. w górze pieca, a termoparą umieszczoną za kontaktem; temperatura wskazana przez tę ostatnią jest znacznie wyższa.

Z podanych w tablicach i na wykresach wyników doświadczeń można wysnuć wnioski następujące:

1) we wszystkich trzech seriach doświadczeń podtlenek azotu zaczyna występować w temperaturach około 300 °C; w miarę wzrostu temperatury ilość jego osiąga maksimum w temperaturze ok. 400 °C, aby następnie powoli spadać; podtlenek azotu nie występuje już w temperaturach powyżej 500°.

2) Porównanie wykresów wskazuje, że wydajność podtlenku azotu spada w stałej temperaturze ze wzrostem szybkości przepływu, tj. ze zmniejszeniem czasu zetknięcia z kontaktem.

3) Wydajność NO wzrasta w miarę wzrastania temperatury reakcji, jak również przy zwiększeniu szybkości przepływu gazów przez kontakt.

4) Ilość niezwiązanego azotu w stałej temperaturze zmniejsza się w miarę zwiększania szybkości przepływu, tj. zmniejszania czasu zetknięcia z kontaktem.

Ilość niezwiązanego azotu w doświadczeniach o jednakowym czasie zetknięcia z kontaktem wykazuje wyraźnie tendencję do zmniejszania się w miarę podwyższania temperatury. Przyczyną pewnych odchyień są tutaj omówione powyżej niedokładności w oznaczaniu poszczególnych składników; błędy uwydatniają się najmocniej w przypadku niezwiązanego azotu, obliczanego z różnicy (sumowanie się błędów).

Najważniejszym wnioskiem wynikającym z tej pracy jest stwierdzenie faktu, że wydajność podtlenku azotu przy utlenianiu NH_3 jest w niższych temperaturach duża i pomijanie go w bilansowaniu wyników prac dawniejszych nad tym tematem prowadziło w dawnych zestawieniach do fałszywego obrazu reakcji katalitycznego utleniania amoniaku.

Prof. Dr J ó z e f o w i Z a w a d z k i e m u dziękuję za temat do pracy i stałą opiekę podczas jej wykonywania.

S u m m a r y

The process of ammonia oxidation on platinum gauze has been investigated in the temperature range of 218—555° C and under various time of contact with the catalyst.

The reaction starts at about 260° C. Under favourable conditions considerable amounts (up to 42,5%) of N_2O were found.

In all papers published before the last war N_2O was omitted in the material balance of oxidation of NH_3 on platinum, which resulted in a false picture of the process presented there.

The formation of N_2O is favoured by low temperature and low rate of flow of gases.

At constant temperature the yield of N_2O is higher at lower flow rates, i. e. when the time of contact with the catalyst is longer.

At constant times of contact the yield of N_2O first rises with the rise of temperature, then decreases after passing a maximum. Above 500° the content of N_2O in gases falls rapidly.

The yield of NO rises with increasing rate of flow as well as with increasing temperature.

The amount of free nitrogen at constant temperature falls as the rate of flow increases. It falls also with increasing temperature.

Dept. of Inorganic Technology
The Institute of Technology
WARSAW

PRZYPISY

1) Zawadzki, Roczniki Chemii 22 (1948) 220 i literatura tam podana. 2) Ostwald i Brauer, Über die Herstellung von Salpetersäure aus Ammoniak. Berg- und Hüttenmänn. Rundschau 3, (1906) 71. 3) Zawadzki i współpracownicy, Roczniki Chemii 2 (1922) 158 i literatura tam podana, 6 (1926) 824, 7 (1927) 369. 4) Bodenstein, Z. Elektrochem. 47 (1941) 501 i literatura tam podana. 5) Odczyt na Walnym Zgromadzeniu Polskiego Towarzystwa Chemicznego 19 lutego 1949 r. w przygotowaniu do druku. 6) Gmelin, Handbuch der anorganischen Chemie, tom „Stickstoff“ (1936), str. 639—684 i literatura tam podana.

WARSAWA
Zakład Technologii Chemicznej
Nieorganicznej
Politechniki Warszawskiej

KAZIMIERA MARCZEWSKA

STUDIA NAD UTLENIANIEM AMONIAKU POWIETRZEM WZBOGACONYM W TLEN W TEMPERATURACH NIŻSZYCH

STUDIES ON OXIDATION OF AMMONIA AT LOWER TEMPERATURES BY MEANS OF AIR ENRICHED WITH OXYGEN

(Otrzymano dn. 6. VII. 1949)

Doświadczenia omówione w pracy niniejszej stanowią w części pierwszej uzupełnienie doświadczeń Tuszyńskiego,⁷⁾ w części drugiej — badanie procesu w czasie tzw. dojrzewania kontaktu *) z uwzględnieniem po raz pierwszy w tego rodzaju badaniach występowania N₂O, jako produktu reakcji.

W doświadczeniach swych, wykonanych w zasadzie w ten sam sposób, jak doświadczenia Tuszyńskiego (siatka o 3600 oczkach na cm² podwójnie złożona), starałam się usunąć omówione przez Tuszyńskiego przyczyny błędów, szczególnie w oznaczaniu N₂O.

Z powodów wyjaśnionych przez Tuszyńskiego odczytywana w pomiarach objętość N₂O wynosiła przeważnie około 1 cm³. Nie pozwalało to na dużą dokładność pomiarów.

Niestety, w okresie wykonywania mej pracy nie mogłam zastosować znanej z prac dawniejszych autorów metody wykraplania produktów reakcji w ciekłym powietrzu, co umożliwia oddzielenie ich od zawartych w gazach odlotowych z pieca rozcieńczających składników powietrza.

Ograniczyłam się do:

1) zastąpienia dawnych biuret nowymi, pozwalającymi na dokładniejsze odczytanie objętości,

2) do zastosowania jako płynu zamykającego w analizie N₂O rtęci zamiast dawniejszej solanki, co usunęło część strat przez pochłanianie N₂O w solance.

Dalsze zwiększenie dokładności w oznaczaniu N₂O próbowałam osiągnąć stosując większe stężenie NH₃ w mieszaninie idącej do reakcji, co pociągnęło jednak za sobą zmianę składu gazu i konieczność wprowadzenia pewnej ilości tlenu zamiast powietrza. Zmieniło to oczywiście warunki, w jakich prowadzono utlenianie, a co najważniejsze, stosunek $\frac{O_2}{NH_3}$ w mie-

*) Zawadzki i Lichtensteinowa Roczn. Chem. 6 (1926) 824.

szaninie gazowej. Było to pewną wadą, jeżeli chodzi o porównywalność doświadczeń, było jednak również zaletą, ponieważ pozwalało na ocenę wpływu na przebieg reakcji nowego parametru: stosunku O_2/NH_3 w mieszaninie.

Dużą trudność z punktu widzenia warunków pracy stanowi dokładne mierzenie temperatury. W pracy *Tuszyńskiego* mierzono temperaturę tylko po jednej stronie kontaktu; dawniejsze doświadczenia zakładowe wykazywały, jak wielkie są różnice temperatury po obu stronach siatki kontaktowej. Pomiar dokładny temperatury siatki nie jest możliwy, o czym już nieraz pisał *Zawadzki*, ale zestawienie wskazań termopar umieszczonych po obu stronach kontaktu daje lepszy obraz rzeczywistości. Ulepszenie, jakie daje zastosowanie 2 termopar, nie jest zbyt wielkie, ponieważ w miarę wzrastania szybkości przepływu (ilości wydzielonego ciepła) różnica między wskazaniami obu termopar rośnie. *Tuszyński* mierzył temperaturę po kontakcie. W tablicach moich podaję temperatury przed kontaktem, po kontakcie i średnią. Utrzymywałam w każdej serii doświadczeń stałość temperatury przed kontaktem, *Tuszyński* po kontakcie; jedno i drugie nie daje ścisłego obrazu, podanie 3 temperatur pozwala na jakościowe porównania.

Średni skład mieszanki: 12% NH_3 , 29% O_2 , 59% N_2 .

Tablica I.

Szybkość przepływu 4 l/g.

Nr dośw. w serii	Temp. przed kontaktem	Temp. po kontakcie	Temp. średnia	N_2O %	NO %	N_2 %	NH_3 %
4	320°	362°	341°	48,9	37,4	12,9	0,8
8	364°	403°	384°	46,8	53,1	?	0,1
12	410°	453°	431°	23,8	59,2	16,6	0,4

Tablica II.

Szybkość przepływu 8 l/g.

Nr dośw. w serii	Temp. przed kontaktem	Temp. po kontakcie	Temp. średnia	N_2O %	NO %	N_2 %	NH_3 %
13	272°	325°	298°	37,1	42,4	19,7	0,8
3	324°	377°	350°	27,3	53,2	19,3	0,2
7	367°	413°	390°	18,7	64,5	16,7	0,1
11	415°	470°	442°	14,6	71,5	13,6	0,3
14	475°	549°	512°	20,1	76,7	2,1	1,1



T a b l i c a III.

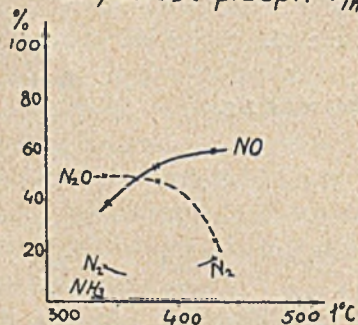
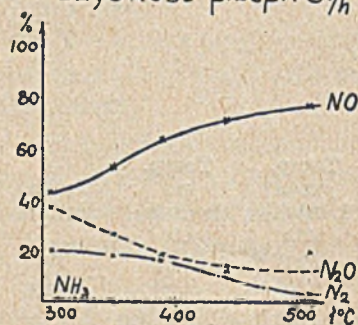
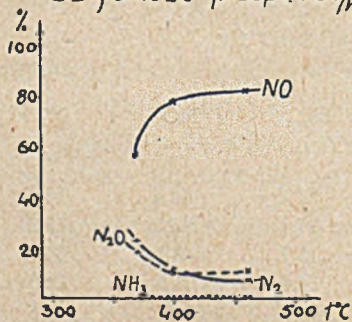
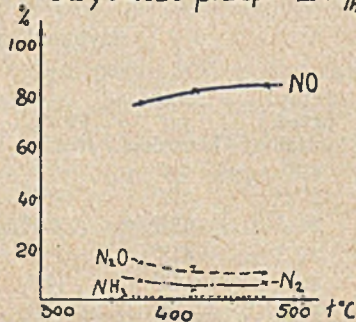
Szybkość przepływu 16 l/g.

Nr dośw. w serii	Temp. przed kontaktem	Temp. po kontakcie	Temp. średnia	N ₂ O %	NO %	N ₂ %	NH ₃ %
2	328°	415°	370°	18,5	57,7	23,2	0,6
6	362°	440°	401°	9,9	78,7	11,3	0,1
10	422°	462°	10,3	82,3	7,3	0,1	

T a b l i c a IV.

Szybkość przepływu 24 l/g.

Nr dośw. w serii	Temp. przed kontaktem	Temp. po kontakcie	Temp. średnia	N ₂ O %	NO %	N ₂ %	NH ₃ %
1	320°	430°	375°	14,6	77,7	7,6	0,1
5	367°	470°	419°	4,0?	81,9	13,8?	0,3
9	420°	536°	478°	10,7	82,6	6,6	0,1

T a b l i c a I
szybkość przepł. 4 l/hT a b l i c a II
szybkość przepł. 8 l/hT a b l i c a III
szybkość przepł. 16 l/hT a b l i c a IV
szybkość przepł. 24 l/h

Stwierdziłam w produktach reakcji na ogół większe zawartości NO, a także w pewnych warunkach N_2O , aniżeli znajdował Tuszyński; widać to z mych tablic i wykresów Tuszyńskiego. Oczywiście znajdowane w różnicy do 100% ilości azotu niezwiązanego były wobec tego mniejsze. Gdy chodzi o podtlenek, rozbieżność wyników tłumaczyć się może zastosowaniem dokładniejszej biurety, prowadzeniem pomiaru nad rtęcią, a także zapewne krótszym przebywaniem gazu zawierającego N_2O nad roztworem siarczynu glinu.

Na sprawę tę rzucają pewne światło nie podane w pracy niniejszej doświadczenia, rozpoczęte jeszcze przed serią przedstawioną na tablicach I—IV. Stwierdzono tam, jak należało oczekiwać, mniejszą zawartość N_2O i większą N_2 niż w doświadczeniach objętych tablicą I—IV wobec zwiększonych strat N_2O przy zetknięciu gazów z roztworami soli w starym sposobie oznaczania podtlenku azotu.

Zwiększenie wydajności NO, który oznaczaliśmy oboje z Tuszyńskim tą samą metodą z dobrą dokładnością, spowodowane jest zwiększonym stosunkiem tlenu do amoniaku w moich mieszaninach reakcyjnych.

Bliższych wyjaśnień przed rzutem oka na całość tablic wymagają doświadczenia 5, 8 i 14.

W doświadczeniu 5 znalazłam bardzo niską zawartość N_2O — niczym nie uzasadnioną, jak również za wysoką w stosunku do wszystkich doświadczeń sąsiednich zawartość N_2 . Wygląda to na stratę podtlenku azotu. Gdyby na próbę założyć, że faktyczna zawartość N_2O wynosiła 11%, jak to wynika z przebiegu krzywych, to otrzymujemy od razu dla N_2 krzywą również całkowicie prawidłową. Warunki, w jakich wykonano to doświadczenie (zbyt długi czas zetknięcia z solanką), przemawiają istotnie za zwiększonymi stratami N_2O .

We wszystkich doświadczeniach z najwolniejszym przepływem 4 l/g. trudno było ustalić równomierny przepływ i skład mieszanki. Szczególnie szwankowało doświadczenie 8, w którym obliczona na podstawie odczytów fleometru ilość przepuszczonego amoniaku była mniejsza, niż rzeczywista (stąd także suma produktów $> 100\%$). Podane w tablicy ilości NO i N_2O są w tym przypadku niewątpliwie o parę % za wysokie.

Po doświadczeniu 14 nastąpiło zatrucie siatki i niemożność wznowienia doświadczeń.

Charakterystyczne jest wystąpienie w tym doświadczeniu nienormalnie wysokich zawartości N_2O przed całkowitym ustaniem utleniania na NO. Oczywiście przedwcześnie byłoby pozwalać sobie na dalej idące wnioski, wynikające z tej obserwacji. Niewątpliwie wiąże się to z szere-

giem innych obserwacji w podanych poniżej doświadczeniach nad rozpędzaniem się kontaktu.

Z doświadczeń podanych w tablicach I—IV wynikają następujące wnioski:

1) wydajność podtlenku azotu w przeliczeniu na wprowadzony NH_3 wzrasta w stałej temperaturze w miarę zmniejszania szybkości przepływu gazów przez kontakt, to jest zwiększania czasu zetknięcia z kontaktem.

2) wydajność N_2O zmniejsza się w miarę podwyższania temperatury przy stałej szybkości przepływu.

3) wydajność NO wzrasta zdecydowanie wraz z podwyższeniem temperatury, a także ze wzrostem szybkości przepływu.

4) część NH_3 , która podczas reakcji przechodzi w azot niezwiązany, jest na ogół tym mniejsza, im wyższa temperatura i, jak się zdaje, im większa szybkość przepływu.

Jest rzeczą charakterystyczną, że w doświadczeniach, w których znaczna część NH_3 nie weszła w reakcję, mamy w produktach duże ilości N_2 niezwiązanego, natomiast ślady tylko N_2O lub NO .

Do doświadczeń nad dojrzewaniem kontaktu w temperaturach poniżej 550° rozporządzałam gorszą siatką, niż do doświadczeń poprzednich (tablice I—IV). Była to również siatka o 3600 oczkach na cm^2 , niestety, wadliwie spleciona, tak że wielkość oczek nie była jednakowa i druciki stanowiące ściany oczek ulegały łatwo przesunięciu. W dawniejszych pracach nad dojrzewaniem kontaktu interesowano się wzrostem ilości wprowadzonego H_3 , który przeszedł w NO w kolejnych doświadczeniach, wykonanych w jednakowych warunkach; uważano kontakt za ustabilizowany, gdy wydajność NO w kolejnych doświadczeniach ustaliła się. Zawartością N_2O nie interesowano się wówczas, uznając, że cały azot wprowadzony znajduje się w nierozłożonym NH_3 , w NO i w niezwiązanym azocie. W doświadczeniach niżej podanych szczególną uwagę zwrócono na N_2O .

Tablica V.

Szybkość przepływu 4 l/g.

12% NH_3 , 29% O_2 w mieszanke gazowej.

Temp. przed kontaktem	Temp. po kontakcie	N_2O %	NO %	N_2 %	NH_3 %
375°	381°	30,2	6,6	59,3	3,9
379°	387°	29,0	26,1	41,9	3,0
367°	375°	15,6	13,3	65,9	5,2

Siatka uszkodzona.

Tablica VI.

Szybkość przepływu 4 l/g.

12,4% NH₃, 28,8% O₂ w mieszanke — nowa siatka.

Temp. przed kontaktem	Temp. po kontakcie	N ₂ O %	NO %	N ₂ %	NH ₃ %
363°	365°	61,3	21,7	15,4	1,6
360°	363°	29,8	20,7	47,9	1,6
360°	363°	31,1	29,4	38,4	1,2
360°	363°	30,9	24,9	43,1	1,1
353°	360°	16,2	8,1	74,4	1,4
360°	362°	37,4	11,8	48,5	2,3

Tablica VII.

nowa siatka

(średnio: 12% NH₃ i 29% O₂ w mieszanke gazowej).

Szybkość przepływu w l/g	Temp. przed kontaktem	Temp. po kontakcie	N ₂ O %	NO %	N ₂ %	NH ₃ %
4,1	360°	362°	49,5	24,6	25,2	0,7
4,1	361°	363°	44,9	29,8	24,7	0,6
4,2	360°	361°	42,6	31,3	25,6	0,5
4,2	360°	363	33,5	35,6	30,4	0,5
4,0	360°	365°	33,7	34,2	31,6	0,5
4,1	360°	364°	26,0	28,2	45,1	0,7
4,1	426°	433°	3,5	48,5	47,3	0,7
4,3	493°	515°	0	64,2	35,4	0,4
4,1	358°	364°	21,6	32,0	45,9	0,5
2,1	275°	278°	0	2,5	54,8!	42,8!
2,2	345°	353°	22,5	10,5	65,6	1,4
23,5	287°	370°	0	66,7	32,8	0,5
7,8	351°	364°	13,7	59,7	26,5	0,1
22,8	472°	513°	2,2	50,4	47,3	0,1

Jak widać z podanych wyników, nie osiągałam stanu stabilizacji kontaktu, zawartość NO początkowo wzrastała, później spadała; coraz więcej znajdowałam azotu wolnego, najwidoczniej sprawność kontaktu przechodziła przez maksimum. Doświadczenia reprodukowały się gorzej, niż poprzednie z prawidłowo splecioną siatką i po kilku lub kilkunastu pomiarach trzeba było je przerywać. Pomimo to wyniki doświadczeń potwierdzają tezy ogólne, wyprowadzone na podstawie doświadczeń T u s z y ń s k i e g o, oraz moich, podanych w pierwszej części pracy, nadto wskazują one, że kontakt zaraz po uruchomieniu po raz pierwszy daje

bardzo duże, dotychczas nie osiągnięte wydajności N_2O , które stopniowo spadają w kolejnych doświadczeniach do pewnego stopnia równoległe do wzrostu wydajności NO . Dojrzewaniu kontaktu i przekształceniom siatki platynowej z nim związanym towarzyszy przyspieszenie reakcji (1) (p. niżej na schemacie), ale zapewne również większa łatwość przebiegu reakcji (2).

W całej serii doświadczeń poświęconych dojrzewaniu kontaktu, a więc z siatką źle splecioną, znajdowałam w produktach reakcji duże ilości niezwiązanego azotu.

Brak miejsca nie pozwala mi na krótkie choćby zreferowanie prac naszego Zakładu oraz prac innych autorów z *Andrusowem* na czele z okresu do mniej więcej 1930 r. W pracach tych próbowano na podstawie bilansów podobnych do naszych zdać sobie sprawę z zależności między wpływem różnych parametrów na przebieg reakcji oraz z przyczyn strat. Rozumiemy pod nimi tę część NH_3 , która nie przeszła w kwas azotowy. Dużo uwagi poświęcono wtedy zagadnieniu, jakie procesy, uznane za zasadnicze, następcze lub uboczne, odbywają się w miarę przechodzenia mieszaniny gazowej przez kontakt na samym kontakcie, przed nim lub po nim. Odsyłam do dawniejszych prac *Zawadzkiego*¹⁾, i współpracowników do prac *Andrusowa*²⁾, *Nagla*³⁾ i innych tam cytowanych, gdzie między innymi zreferowano mało aktualną już dziś teorię nitroksylową *Andrusowa*.

Nowy okres badań nad reakcją utleniania amoniaku rozpoczął się z chwilą podjęcia przez *Bodensteina*⁴⁾ z uczniami doświadczeń mających na celu studia nad mechanizmem reakcji.

Bodenstein kierował strumień mieszanki NH_3 z O_2 pod ciśnieniem 0,01 mm rtęci na blaszkę platynową ogrzaną do 1050—1350° i wymrażał produkty reakcji. Ideą jego było uniemożliwienie jakichkolwiek procesów wtórnych w fazie gazowej. W produktach reakcji stwierdzono obecność hydroksylaminy i kwasu azotowego; ten ostatni jest produktem wtórnym utleniania hydroksylaminy. Schemat całkowitego utlenienia NH_3 , oparty na rozumowaniach *Bodensteina* i jego uczniów, widzimy na str. 413.

Obok podaję schemat proponowany przez *Zawadzkiego*, który będzie przedmiotem szczegółowego omówienia po przepracowaniu dalszych prac doświadczalnych, podjętych obecnie w Zakładzie Technologii Nieorganicznej. Wtedy dopiero ogłoszona zostanie również krytyka schematu *Bodensteina*.

W tymczasowych rozważaniach, które poniżej w krótkości podaję, można posługiwać się obu schematami.

Bodenstein

Zawadzki

- 1) $\text{NH}_3 + \text{O} = \text{NH}_3\text{O}$
- 2) $\text{NH}_3\text{O} + \text{O}_2 = \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 2a) $\text{HNO}_2 + \text{O}_2 = \text{HNO}_4$.
- 2b) $\text{HNO}_4 = \text{NO} + \text{O}_2 + \text{OH}$.
- 2c) $2\text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{O}$.
- 2d) $\text{O} + \text{Pt} = \text{O}$ na Pt.
- 3) $\text{NH}_3\text{O} + \text{O} = \text{HNO} + \text{H}_2\text{O}$.
- 4) $2\text{HNO} = \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$.
- 5) $\text{HNO}_2 + \text{NH}_3 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$.
- 6) $\text{HNO} + \text{NH}_3\text{O} = 2\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$.

- 1) $\text{NH}_3 + \text{O} = \text{NH} + \text{H}_2\text{O}$.
 - 2) $\text{NH} + \text{O}_2 = \text{HNO}_2$.
 - | | |
|---|--|
| } | rozkład HNO_2 |
| } | być może $\text{NO} + \text{OH}$ |
| } | $2\text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{O}$. |
 - 3) $\text{NH} + \text{O} = \text{HNO}$.
 - 4) $2\text{HNO} = \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$.
 - 5) $\text{HNO}_2 + \text{NH}_3 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$.
 - 6) $\text{HNO} + \text{NH} = \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$.
 - 7) $\text{NH} + \text{NH}_3 = \text{N}_2\text{H}_4$.
- i przejście N_2H_4 w N_2 i H_2O .

Założeniem podstawowym tych równań jest reakcja amoniaku z tlenem zaadsorbowanym na platynie w postaci atomów. Ten typ adsorpcji tlenu na platynie jest dobrze znany.

Tak samo dobrze poznano reakcję (2). Reakcje (5), (6) i (7) powodują straty azotu. Reakcję (5) można ujmować tak, jak to czyniono w pracach dawniejszych, tj. jako rozkład azotynu amonowego. W wyższych temperaturach źródłem powstawania niezwiązanego azotu, szczególnie przy powolnym przepływie gazów, może być również rozkład N_2O i NO .

Reakcje (3) i (4) są procesami ubocznymi w stosunku do reakcji (2), występującymi w temperaturach niższych.

Warunki doświadczeń Bodensteina skrajnie odbiegały od sposobu prowadzenia procesu technicznego i doświadczeń różnych autorów z okresu między r. 1915 i 1930. Zagadnienie połączenia w jedną całość teoretyczną wyników obu typów tych badań prowadzonych w całym odrębnych warunkach, pozostawało dotychczas otwarte.

Wyniki doświadczeń Tuszyńskiego i moich w zestawieniu z wynikami badań Nagla³⁾, Kraussa i Neuhausa⁵⁾ u nas Winnickiego⁶⁾ i Kępińskiego, wykonanych przy zastosowaniu kontaktów tlenkowych, pozwalają na podjęcie pierwszej próby wytłumaczenia przebiegu procesu utleniania na kontakcie platynowym w różnych warunkach w myśl rozważań ujętych w schemacie Bodensteina i Zawadzkiego.

Najważniejszą różnicą między przebiegiem reakcji na platynie i na różnych kontaktach tlenkowych jest bardzo duży wpływ na wydajność reakcji czasu zetknięcia się gazów przy użyciu platyny, znacznie mniejszy w przypadku większości kontaktów tlenkowych. W tym ostatnim przy-

padku wydajność różnych produktów reakcji zależy b. znacznie od rodzaju tlenu.

Jeżeli założymy wraz z *Bodensteinem* i w tym punkcie zgodnie również z dawnymi hipotezami *Zawadzkiego*, że w reakcję utleniania wchodzi tlen atomowy, to zrozumiemy łatwo, że tlenki metali o różnym stosunku tlenu do metalu w związkach tego samego metalu mogą dostarczać do reakcji znacznie łatwiej tlen atomowy, niż platyna, w której mamy do dyspozycji tylko tlen zaadsorbowany. W przypadku pierwszym mamy większe szanse szybkiej dostawy potrzebnego surowca — tlenu atomowego (O). Źródłem tlenu cząsteczkowego do reakcji utleniania produktów pośrednich na HNO_2 (reakcja (2)) i do dalszego utleniania tlenków azotu po kontakcie jest oczywiście tlen cząsteczkowy, wprowadzony wraz z amoniakiem w mieszaninie reakcyjnej. Tlen cząsteczkowy regeneruje również zużyty tlen atomowy, przy czym regeneracja ta na ogół mniej sprawia kłopotu na kontaktach tlenkowych.

Reakcja (1) wiązania NH_3 z tlenem atomowym na Pt jest reakcją bardzo szybką; wszak w warunkach sprzyjających prawie każda cząsteczka NH_3 uderzająca o kontakt wchodzi w reakcję, dając poza stratami (nieraz mniejszymi niż 5%) — NO jako produkt ostateczny, wychodzący z pieca.

Ta olbrzymia szybkość procesu wymaga wyjaśnienia — skąd bierze się dostateczna ilość tlenu atomowego do reakcji.

Zawadzki próbuje szukać analogii ze zjawiskami opisanymi przezeń w pracach nad układem: ciało stałe i gaz — c. stałe. Zakłada on — w związku z reakcją (1) możliwość przechodzenia bez aktywacji (O_2) tlenu cząsteczkowego w zaadsorbowany tlen atomowy wtedy, gdy wchodzi on na miejsce w siatce opróżnione dopiero co przez tlen, który tam był poprzednio i oderwał się w postaci jakiegoś związku pośredniego, prowadzącego ostatecznie do NO.

W przypadku powstawania nitroksylu i N_2O sprawa wygląda inaczej. Zgodnie z hipotezą reakcji z tlenem atomowym (1), (3), (4) dla powstania jednej cząsteczki N_2O potrzebne są 4 atomy tlenu zaadsorbowanego na platynie. Dla powstania NO potrzebny był tylko jeden atom, licząc na N, mamy stosunek 2:1. Produkt reakcji (1) może reagować dalej z tlenem cząsteczkowym na HNO_2 (reakcja (2)) lub z atomowym na nitroksyl — (HNO) (reakcja (3)). Reakcje prowadzące do N_2O mogą zatem konkurować z reakcjami, w wyniku których otrzymuje się tlenki wyższe tylko wtedy, gdy mamy do dyspozycji bardzo dużo tlenu atomowego, bądź gdy reakcja produktu pośredniego (NH lub NH_3O) z tlenem cząsteczkowym przebiega powoli (temperatury niskie).

Reakcja z tlenem cząsteczkowym wymaga niewątpliwie większego ciepła aktywacji (rozluźnienie wiązań między atomami tlenu). Stąd ma-

my znaczny wzrost wydajności NO w miarę podwyższania temperatury. Skądinąd wiadomo, że wydajność NO spada w miarę zwiększania czasu zetknięcia z kontaktem, zapewne częściowo z powodu dyfuzji wstecznej sprzyjającej reakcjom (4) i (5), prowadzącym do powstawania niezwiązanego azotu na początku kontaktu lub nawet przed kontaktem. W temperaturach przeze mnie stosowanych rozkład NO wywiera zapewne wpływ minimalny.

Duże wydajności N_2O , gdy gazy przepływają przez siatkę powoli, a małe, gdy przepływ jest szybki, stają się jasne, jeżeli uświadomimy sobie, że reakcja (1) jest na ogół reakcją znacznie szybszą niż (3) i że w razie szybkiego przepływu gazu (24 l./g) jest bardzo duże zapotrzebowanie na tlen atomowy, który szybko się zużywa na reakcję pierwszą i brak go na reakcję drugą (3). Sprzyja to reakcji (2), bo (O_2) tlen cząsteczkowy jest zawsze do dyspozycji, toteż zwiększenie szybkości przepływu zwiększa wydajność NO, szczególnie w wyższej temperaturze. Gdy natomiast mamy przepływ powolny, to w niskich temperaturach, gdy (O_2) tlen cząsteczkowy jest ze względu na duże ciepło aktywacji słabszym konkurentem w zbiegach o hydroksylaminę (lub NH), są większe szanse otrzymania wysokich wydajności NHO, a więc i N_2O , bo tym razem gaz wędruje wolniej, znacznie mniej zużywa tlenu atomowego na reakcję (1), a więc reakcja (3) z łatwością może się odbywać. W wysokiej temperaturze oczywiście wydajność N_2O się zmniejszy, choć będzie nadal wyższa niż przy szybkich przepływach, a to dlatego, że tutaj staje do walki o NH silniejszy niż w temperaturze niższej konkurent (O_2), tlen cząsteczkowy, a nadto trzeba się liczyć z pewnymi stratami wskutek rozkładu N_2O , które, jak stwierdziły doświadczenia K r a u s s a i N e u h a u s a⁵⁾, oraz wstępne doświadczenia K ę p i ń s k i e g o w naszym laboratorium, odgrywają dużą rolę przy zastosowaniu kontaktów tlenkowych.

Warunki występowania azotu niezwiązanego w zależności od temperatury i szybkości przepływu gazów, stwierdzone przez T u s z y ń s k i e g o i przeze mnie, dadzą się również dobrać ująć za pomocą proponowanego schematu mechanizmu reakcji. Dyskusję nad tym tematem należy jednak odłożyć do prac dalszych.

Profesorowi Dr J. Z a w a d z k i e m u składam serdeczne podziękowanie za udzielenie mi tematu i stałą opiekę podczas wykonywania doświadczeń, w szczególności jednak za podzielenie się ze mną podstawowymi ideami na temat mechanizmu procesu, umożliwiającymi teoretyczną interpretację moich doświadczeń.

S u m m a r y .

A series of experiments on the oxidation of ammonia at low temperatures have been performed. They were in fact a continuation of T u s z y ń s k i's work, but some minor improvements in apparatus were introduced and a greater concentration of NH_3 was adapted, as well as air enriched in oxygen was used.

In the 2nd series of experiments the ripening of catalyst (the activation of catalyst while in use) at low temperatures was investigated, especially with regards, to N_2O as product of reaction.

The following results have been obtained:

1) The yield of N_2O (calculated on the basis of NH_3 introduced) at constant temperature rises with diminishing rate of flow of gases, i. e. with increasing time of contact with the catalyst.

2) The yield of N_2O falls with increasing temperature, rate of flow being held constant.

3) The yield of NO is raised considerably by increasing temperature, as well as by the rise in the rate of flow.

4) The higher the temperature, the smaller in general the amount of NH_3 , which in the course of reaction gives free nitrogen. The increasing rate of flow seems to act in the same direction. It is characteristic that in the experiments where considerable amounts of NH_3 did not enter into reaction, high proportions of free nitrogen were found in the products and only traces of N_2O or NO were present.

5) A fresh catalyst which ripens gradually and becomes more efficient as a producer of NO , gives at first such high yields of N_2O as have never been found previously. Gradually the yield of N_2O falls and that of NO increases.

According to the scheme of reaction mechanism given in text, the low yields of N_2O , when the rates of flow were kept high, could be explained by the lack of sufficient amount of atomic oxygen needed for reaction (3). This oxygen was largely consumed by reaction (1).

The drop in the yield of N_2O with increase of temperature could be explained by the competitive influence of reaction (2) for which high temperature is advantageous as the activation of molecular oxygen is favoured by such temperatures.

The increase of yield of reaction leading to NO , which accompanies the increase of the rate of flow, could be explained by the less strong influence of the competitive reaction (3) because of the lack of adequate amount of atomic oxygen. This is the reason why the velocity of reactions which lead to NO — and consequently the yields of this oxide — rise with temperature.

On fresh catalysts reaction (1) proceeds with low velocity, there exist also unfavourable conditions for reaction (2). This gives better chance for reaction (3) with resulting high yields of N_2O .

Department of Inorganic Technology
Institute of Technology
Warsaw

PRZYPISY

- 1) Z a w a d z k i i w s p ó ł p r a c o w n i c y. Roczniki Chem. 2 (1922) 158; 6 (1926) 824; 7 (1927) 369; 22 (1948) 220 i literatura tam podana.
- 2) A n d r u s s o w. Z. anorg. Chem. 39 (1926) 40; 40 (1927) 166; 41 (1928) 205, 262 i literatura tam podana.
- 3) N a g e l. Z. Elektroch. 36 (1930) 754.
- 4) B o d e n s t e i n. Z. Elektroch. 47 (1941) 287, 501 i literatura tam podana.
- 5) K r a u s s i N e u h a u s. Z. phys. Chem. B. 50 (1941) 323.
- 6) W i n n i c k i. Roczniki Chem. 23 (1949) 368.
- 7) T u s z y Ń s k i. Roczniki Chem. 23 (1949) 397.



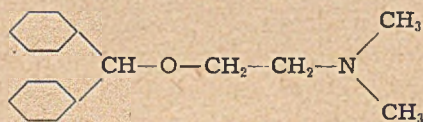
J. ILLG i S. SMOLIŃSKI

NOWE ETERY KOLAMINY FIZJOLOGICZNIE CZYNNE

NEW PHYSIOLOGICALLY ACTIVE ETHERS OF COLAMINE

(Otrzymano dn. 24. XII. 1948).

Doświadczenia opisane w niniejszej pracy wykonaliśmy do pewnego stopnia na zamówienie społeczne, impuls bowiem do podjęcia tych badań wyszedł z Polskiego Związku dla Zwalczenia Astmy. Celem głównym doświadczeń było otrzymanie nowych związków chemicznych, wykazujących działanie antyhistaminowe. Punktem wyjścia było stwierdzenie przez Fourneau i Bovet, że związki zawierające układ etylenoaminowy wykazują działanie antyhistaminowe^{1 2 3}). Jednym z najbardziej czynnych, a równocześnie najmniej toksycznych tego rodzaju połączeń, okazał się preparat amerykański pod nazwą „Benadryl“.⁴)



Przyjmując, że również w „Benadrylu“ istotny punkt ciężkości oddziaływania fizjologicznego spoczywa na grupie etylenoaminowej, a grupa benzhydrylowa wzmacnia jedynie intensywność preparatu, dążyliśmy do: 1) uzyskania nowego typu połączeń przez przebadanie wpływu rodnika aromatycznego w układzie aminoetyloeterowym; 2) przebadania wpływu podstawnika w grupie aminowej przy ustalonym układzie eterowym; 3) wyszukania możliwie najdogodniejszej metody syntezy tych połączeń.

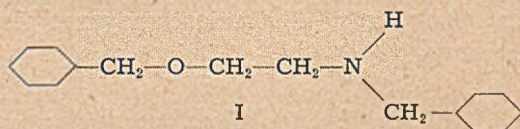
Mając na uwadze możliwość praktycznego wykorzystania połączeń tego typu, dążyliśmy do uzyskania układu jak najprostszego i dlatego zwróciliśmy uwagę przede wszystkim na rodnik benzyłowy jako składową eteru. Celem jednak potwierdzenia naszych założeń przeprowadziliśmy syntezy połączeń typu benzhydrylowego, a staraliśmy się otrzymać także połączenia typu trójfenylometylowego. Doświadczenia syntetyczne wykazały słuszność naszych przypuszczeń co do czynności fizjologicznej a równocześnie narastających trudności przy syntezie połączeń o cięższym rodniku aromatycznym. Związki typu benzyłowego, najprostsze co do składu, okazały się także najłatwiejszymi do otrzymania, natomiast eterów typu trójfenylowego nie udało się nam uzyskać. Prawdopodobnie połą-

czenia te ulegają rozkładowi pod wpływem kwasów używanych przy ich wyodrębnianiu.

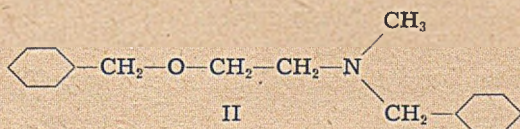
W celu otrzymania omawianych związków zastosowaliśmy kilka metod. Pierwsze próby polegały na działaniu benzhydrolanu sodowego na bromek etylenoftalimidu. Niestety zmydlenie otrzymanego z małą wydajnością produktu kondensacji nastęczało duże trudności, wobec czego poniechaliśmy dalszych prób. Również otrzymanie aminoeterów działaniem alkoholanów sodu na chlorki aminoalkoholi nie dało spodziewanych rezultatów. Metodą tą próbaliśmy dokonać syntezy eterów: dwuetyloaminobenzylowego i aminoetylobenzylowego.

Pomyślne wyniki uzyskaliśmy dopiero na drodze kondensacji chlorków wywodzących się z odpowiednich alkoholi z sodowymi pochodnymi aminoalkoholi w środowisku neutralnym (benzenu lub ksyleny), otrzymując następujące aminoetery:

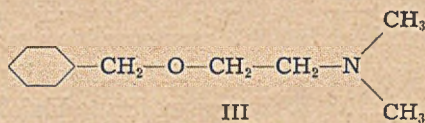
I. eter benzylo-benzyloaminoetylowy:



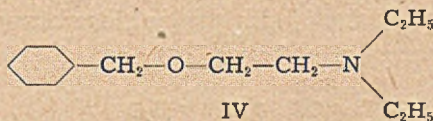
II. eter benzylo-benzylo-metyloaminoetylowy:



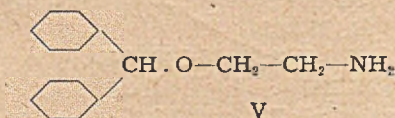
III. eter benzylo-dwumetyloaminoetylowy:



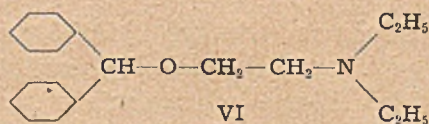
IV. eter benzylo-dwuetyloaminoetylowy:



V. eter benzhydrido-aminoetylowy:



VI. eter benzhydrylo-dwuetyloaminoetylowy:



Wyżej podane aminoetery są to oleiste, wysokowrzące ciecze, barwy żółtawej, o zapachu aromatycznym. Substancje te rozpuszczają się w kwasach, alkoholu i eterze. Wszystkie scharakteryzowaliśmy w postaci ich pochodnych z kwasem pikrolonowym. Uzyskane chlorowodorki są wysoce hygroskopijne.

Z danych dostarczonych przez Klinikę Dermatologiczną U. J.⁵⁾ wynika, że skutki farmakodynamiczne preparatu trzeciego i „Benadrylu“ naogół się pokrywają. Odsetek bowiem spostrzeżonej poprawy stanu zdrowia i podobieństwo objawów ubocznych jest to samo. Preparat drugi w swoim działaniu leczniczym stoi na dalszym miejscu. Jeszcze mniej skuteczny jest preparat czwarty. Natomiast preparat pierwszy okazał się zupełnie nieużyteczny.

Część doświadczalna.

Kondensacja soli sodowej kolaminy z chlorkiem benzylu.

Eter benzylo-benzyloaminoetylowy (I)

Sól sodową kolaminy, uzyskaną przez działanie 4,4 g sodu metalicznego na 10 g kolaminy w 20 g benzenu, zadaje się nadmiarem (41,5 g) chlorku benzylu. Cała masa zagrzewa się samorzutnie, przyjmuje barwę jasno brązową, a po trzech godzinach ogrzewania w temp. wrzenia benzenu wydziela się bezpostaciowy osad. Po oziębieniu zbity osad zadaje się rozcieńczonym kwasem solnym, warstwę wodną oddziela się i po zalkalizowaniu wyciąga eterem wolny aminoeter. Roztwór eterowy suszy się stałym wodorotlenkiem potasu i po oddestylowaniu eteru etylowego poddaje kilkakrotnej destylacji próżniowej, uzyskując ciecz barwy jasno żółtej, wrzącą w temp. 195—197° przy ciśn. 9 mm Hg.

Analizy: 0,0238 g subst., 0,0693 g CO₂, 0,0179 g H₂O
 0,0268 g subst., 0,0779 g CO₂, 0,0196 g H₂O
 0,0275 g subst., 1,35 cm³ N (24°, 747 mm)
 0,0253 g subst., 1,21 cm³ N (24°, 759 mm)

C₁₆H₁₆ON.—Obl. C 79,62 H 7,94 N 5,81

Znal. C 79,41, 79,28 H 8,41, 8,18 N 5,46, 5,40

Ciężar drobinowy obliczony: 241,156

Ciężar drobinowy znaleziony metodą Rasta: 263,5

Pikrolonat eteru I.

Tworzy się przy zadaniu roztworu alkoholowego 0,23 g aminoeteru I 0,25 g kwasu pikrolonowego i ogrzaniu do wrzenia. Krystalizuje z alkoholu w postaci żółtych słupków o t. t. 152,5—153,5°.

Analizy: 0,0195 g subst., 2,38 cm³ N (24°, 740 mm)

0,0197 g subst., 2,39 cm³ N (25°, 750 mm)

C₂₀H₂₇O₆N₅. — Obl. N 13,86 — Znal. N 13,55, 13,60.

Kondensacja soli sodowej metylokolaminy z chlorkiem benzylu.

Eter benzylo-benzylo-metyloaminoetylowy (II).

Otrzymuje się jak eter I przy użyciu 2,3 g metalicznego sodu, 12 g metylokolaminy, 20 g benzenu oraz 40 g chlorku benzylu. Jasno żółta ciecz, wrząca w temp. 113° przy ciśn. 14 mm Hg.

Analizy: 0,0205 g subst., 0,0598 g CO₂, 0,0153 g H₂O

0,0241 g subst., 0,0704 g CO₂, 0,0183 g H₂O

0,0258 g subst., 1,22 cm³ N (22°, 743 mm) ●

0,0240 g subst., 1,10 cm³ N (22°, 744 mm).

C₁₇H₂₁ON. — Obl. C 79,95 H 8,29 N 5,49

Znal. C 79,56, 79,67 H 8,35, 8,49 N 5,26, 5,14.

Ciężar drobinowy obliczony: 255,172.

Ciężar drobinowy znaleziony metodą Rasta (średni): 241,5.

Pikrolonat eteru II.

Wydziela się po zadaniu roztworu 0,25 g kwasu pikrolonowego i 0,24 g aminoeteru II w octanie etylowym mieszaniną benzenu i acetonu (5 : 1). Krystalizuje w postaci żółtych słupków o t. t. 139—140,5°.

Analizy: 0,0214 g subst., 2,62 cm³ N (23°, 741 mm)

0,0205 g subst., 2,50 cm³ N (24°, 749 mm)

C₂₇H₂₉O₆N₅. — Obl. N 13,49 — Znal. N 13,66, 13,71.

Kondensacja soli sodowej dwumetylokolaminy z chlorkiem benzylu.

Eter benzylo-dwumetyloaminoetylowy (III).

Sól sodową dwumetylokolaminy, uzyskaną działaniem 3,75 g sodu metalicznego na 15 g dwumetylokolaminy w 20 g ksylenu, zadaje się 21,3 g

chlorku benzylu i postępuje jak przy eterze I. Otrzymuje się jasno żółtą ciecz o temp. wrzenia 153—155° przy ciśn. 8 mm Hg.

Analizy: 0,0231 g subst., 0,0625 g CO₂, 0,0190 g H₂O
 0,0217 g subst., 0,0583 g CO₂, 0,0182 g H₂O
 0,0271 g subst., 1,83 cm³ N (25°, 752 mm)
 0,0244 g subst., 1,65 cm³ N (22°, 750 mm)

C₁₁H₁₇ON.—Obl. C 73,68 H 9,56 N 7,82

Znal: C 73,79, 73,27 H 9,20, 9,38 N 7,57, 7,63.

Ciężar drobinowy obliczony: 179,141.

Ciężar drobinowy znaleziony metodą Rasta (średni): 193,06.

Pikrolonat eteru III.

Wydziela się po zadaniu nasyconego alkoholowego roztworu 0,25 g kwasu pikrolonowego 0,17 g aminoeteru III rozpuszczonego w 3 cm³ alkoholu. Krystalizuje z alkoholu w postaci żółtych słupków o t. t. 170—171°.

Analizy: 0,0203 g subst., 2,79 cm³ N (24°, 748 mm)
 0,0197 g subst., 2,75 cm³ N (24°, 748 mm)

C₂₁H₂₅O₆N₅.—Obl. N 15,80 — Znal. N 15,44, 15,69.

Kondensacja soli sodowej dwuetylokolaminy z chlorkiem benzylu.

Eter benzylu-dwuetyloaminoetylowy (IV).

Otrzymuje się jak eter I przy użyciu 2 g metalicznego sodu, 10 g dwuetylokolaminy, 20 g benzenu oraz 11 g chlorku benzylu. Jasno żółta ciecz o temp. wrzenia 135—137° przy ciśn. 13 mm Hg.

Analizy: 0,0253 g subst., 0,0696 g CO₂, 0,0236 g H₂O
 0,0267 g subst., 0,0739 g CO₂, 0,0252 g H₂O
 0,0286 g subst., 1,82 cm³ N (24°, 749 mm)
 0,0232 g subst., 1,40 cm³ N (24°, 749 mm)

C₁₃H₂₁ON.—Obl. C 75,30 H 10,22 N 6,76

Znal. C 75,03, 75,49 H 10,44, 10,56 N 7,13, 6,74.

Ciężar drobinowy obliczony: 207,172

Ciężar drobinowy znaleziony metodą Rasta (średni): 196,9.

Pikrolonat eteru IV.

Tworzy się po zadaniu nasyconego na gorąco alkoholowego roztworu 0,25 g kwasu pikrolonowego alkoholowym roztworem 0,196 g amino-

eteru IV. Krystalizuje z alkoholu w postaci żółtych słupków o t. t. 113,5—114,5°.

Analizy: 0,0199 g subst., 2,59 cm³ N (23°, 738 mm)

0,0202 g subst., 2,61 cm³ N (23°, 742 mm)

C₂₃H₂₆O₆N₅—Obl. N 14,86 — Znal. N 14,46, 14,44.

Kondensacja soli sodowej kolaminy z chlorkiem benzhydrylu.

Eter benzhydrylo-aminoetylowy (V).

Sól sodową kolaminy, uzyskaną działaniem 2,2 g sodu metalicznego na 5,8 g kolaminy w 20 g benzenu, zadaje się 19 g chlorku benzhydrylu i postępuje jak przy eterze I. Otrzymuje się gęstą, jasno żółtą ciecz, wrzącą w temp. 205—213° przy ciśn. 12 mm Hg.

Analizy: 0,0281 g subst., 0,0820 g CO₂ 0,0184 g H₂O

0,0249 g subst., 0,0726 g CO₂ 0,0165 g H₂O

0,0279 g subst., 1,54 cm³ N (20°, 740 mm)

0,0319 g subst., 1,67 cm³ N (22°, 738 mm)

C₁₅H₁₇ON.—Obl. C 79,24 H 7,54 N 6,17

Znal. C 79,58, 79,52 H 7,33, 7,41 N 6,18, 5,81

Ciężar drobinowy obliczony: 227,141.

Ciężar drobinowy znaleziony metodą Rasta (średni): 209,1.

Pikrolonat eteru V.

Otrzymuje się przez zadanie alkoholowego roztworu 0,14 g aminoteru V nasyconym na gorąco roztworem alkoholowym 0,25 g kwasu pikrolonowego. Krystalizuje z alkoholu w postaci żółtych słupków o t. t. 208—209° (z rozkł.).

Analizy: 0,0222 g subst., 2,84 cm³ N (24°, 745 mm)

0,0206 g subst., 2,57 cm³ N (24°, 747 mm)

C₂₅H₂₅O₆N₅.—Obl. N 14,26 — Znal. N 14,31, 13,99.

Kondensacja soli sodowej dwuetylokolaminy z chlorkiem benzhydrylu.

Eter benzhydrylo-dwuetyloaminoetylowy (VI).

Sól sodową dwuetylokolaminy, uzyskaną działaniem 2,3 g sodu metalicznego na 10,3 g kolaminy w 20 g benzenu, zadaje się 20 g chlorku

benzhydrylu. Dalej postępuje się jak przy eterze I. Otrzymuje się jasno żółtą ciecz, wrzącą w temp. 190—192° przy ciśn. 17 mm Hg.

Analizy: 0,0217 g subst., 0,0638 g CO₂ 0,0175 g H₂O
 0,0242 g subst., 0,0718 g CO₂ 0,0195 g H₂O
 0,0252 g subst., 1,14 cm³ N (24,5°, 742 mm)
 0,0207 g subst., 0,92 cm³ N (25°, 742 mm)

C₁₀H₂₆ON.—Obl. C 80,51 H 8,90 N 4,95

Znal. C 80,18 80,92 H 9,02, 9,01 N 4,99, 4,86.

Ciężar drobinowy obliczony: 283, 203

Ciężar drobinowy znaleziony metodą Rasta (średni): 262,08.

Pikrolonat eteru VI.

Wydziela się przy zadaniu roztworu alkoholowego 0,20 g eteru VI 0,25 g kwasu pikrolonowego i ogrzaniu do wrzenia. Krystalizuje z alkoholu w postaci żółtych słupków o t. t. 141,5—142,5°.

Analizy: 0,0195 g subst., 2,18 cm³ N (24°, 740 mm)
 0,0197 g subst., 2,20 cm³ N (26°, 750 mm)

C₂₀H₃₃O₆N₅.—Obl. N 12,80 — Znal. N 12,40, 12,47.

Poczuwamy się do miłego obowiązku podziękowania: Prof. Dr J. M o s z e w o w i za cenne wskazówki oraz niezwykle przychylne ustosunkowanie się do naszej pracy; Ministerstwu Oświaty za umożliwienie jednemu z nas wykonania tych badań przez udzielenie stypendium Wydziału Nauki Ministerstwa Oświaty; z kolei Doc. dr O b t u ł o w i c z o w i z Kliniki Dermatologicznej U. J. za wykonanie badań klinicznych; wreszcie firmie „Dr Wander“ w Krakowie za odstąpienie pewnych chemikalii.

Kraków

II Zakład Chemiczny Uniw. Jagiell.

S u m m a r y

While searching for molecular systems containing ethylenamine groups, already known as antihistaminic active, authors have obtained the new aminoethers: I. benzyl-benzylaminoethyl ether (b. p. 195—197° 9 mm Hg). II. benzyl-benzyl-methylaminoethyl ether (b. p. 113°, 14 mm Hg). III. benzyl-dimethylaminoethyl ether (b. p. 153—155°, 8 mm Hg). IV. benzyl-diethylaminoethyl ether (b. p. 135—137°, 13 mm Hg), V benzhydrylaminoethyl ether (b. p. 205—213°, 12 mm Hg), VI. benzhydryl-diethylaminoethyl ether (b. p. 190—192°, 17 mm Hg).

They were prepared by the condensation of sodium derivatives of colamine or its N-alkyl-derivatives with benzyl- or benzhydryl chloride. All these compounds were identified by the picrolonates. Four of these ethers have been tested clinically and the results have shown that the compound III is equal, as to its clinical value to Benadryl.

PRZYPISY

- 1) F. F o u r n e a u, Heilmittel der organischen Chemie und ihre Herstellung — 1927.
- 2) K. H. B e y e r, Physiological.Rev. 26, No 2, 1946.
- 3) Council on Pharmacy and Chemistry J. A. M. A. 132, No 12, 1946.
- 4) H. D a v i d, The Lancet T. CCLI, 6414, 1946.
- 5) M. O b t u ł o w i c z, Polski Tygodnik Lekarski 18, 550, 1948.

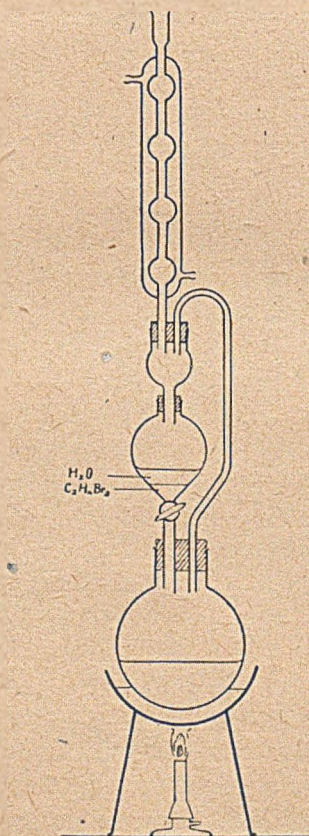
J. ILLG i S. SMOLIŃSKI

ZMODYFIKOWANY SPOSÓB OTRZYMYWANIA BROMKU ETYLENOFTALIMIDU

THE MODIFIED PREPARATION OF PHTHALIMIDOETHYLENE- BROMIDE

(Otrzymano dn. 24. XII. 48)

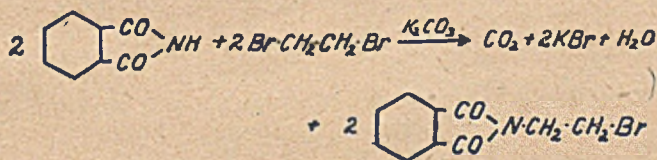
Celem otrzymania aminoeterów, wymienionych w poprzedniej pracy, metodą G a b r i e l a musieliśmy posłużyć się bromkiem etyleno-ftalimidowym. Związek ten otrzymuje się według pierwotnej metody G a



b r i e l a^{1 2)} przez ogrzewanie ftalimidu potasowego i bromku etylenu w temp. 150—160° przez trzy godziny. Najlepsza metoda, polecana w dziele G i l m a n a, wymaga ogrzewania wyżej wspomnianych związ-

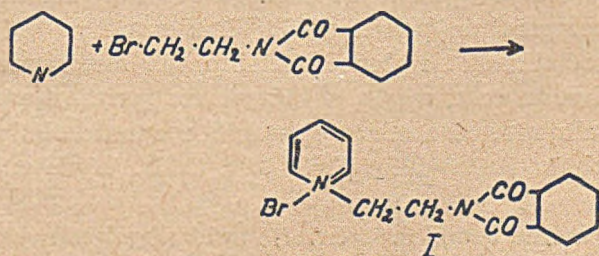
ków w temp. 180—190° przez 12 godzin, przy czym uzyskuje się wydajność 69—79%³⁾). Trzeba nadmienić, że pracując zarówno pierwszą jak i drugą z cytowanych metod wychodzi się z ftalimidu potasowego, którego otrzymanie wymaga dużych ilości etanolu. Przeglądając literaturę, natknęliśmy się na metodę otrzymywania etylenodwuftalimidu, która polega na ogrzewaniu wolnego ftalimidu i bromku etylenu w obecności węglanu potasu przy zastosowaniu bliżej nieopisanej aparatury, służącej do wychwytywania tworzącej się wody^{5 6)}.

Postanowiliśmy przystosować tę metodę do naszych potrzeb tj. do syntezy bromku etylenoftalimidu. W tym celu zaprojektowaliśmy aparaturę przedstawioną na rysunku. Przy ogrzewaniu ftalimidu, bromku etylenu i węglanu potasu w temp. 175—185° zachodzi intensywne krążenie bromku etylenu, wraz z którym destyluje tworząca się woda. Cały proces trwa 3 godziny w przeciwieństwie do okresu 12 godzin w metodzie podanej wyżej³⁾.



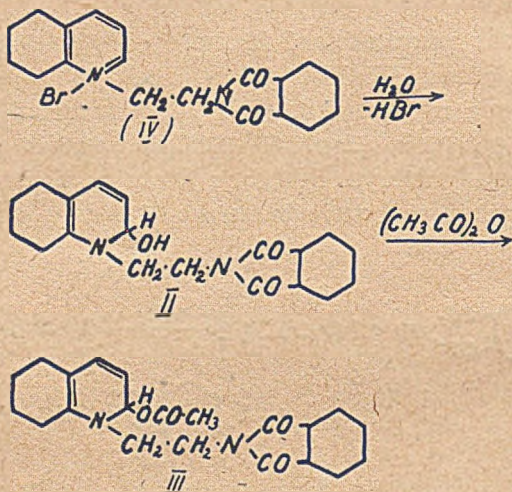
Wykorzystanie różnicy gęstości bromku etylenu i wody pozwala na ciągle ich rozdzielanie i wracanie bromku etylenu w środowisko reakcji. Bromek etylenoftalimidu otrzymuje się w ten sposób z wydajnością 60% teorii. Metoda pozwala na zaoszczędzenie czasu i rozpuszczalnika.

W toku naszych doświadczeń nad syntezą eterów kolaminy, opisanych w innej pracy, kondensowaliśmy bromek etylenoftalimidu z benzhydrolem w środowisku pirydyny. Stwierdziliśmy, że reakcja zachodzi w sposób nieprzewidywany, uzyskaliśmy bowiem jako główny produkt połączenie addycyjne pirydyny z bromkiem etylenoftalimidu w postaci bezbarwnych słupek o t. t. 233° (I).



Ten sam związek tworzy się także przez ogrzewanie samej pirydyny z bromkiem etylenoftalimidu. Studiując analogiczną reakcję bromku ety-

lenoftalimidu z chinoliną otrzymaliśmy ciemno brązową, żywicowatą masę, z której udało się nam wyekstrahować wodą produkt krystaliczny (słupki zaostrome) o t. t. 230°. Zmydlenie alkaliczne i kwaśne oraz uzyskanie acetylowej pochodnej (III) pozwala na przyjęcie dla tego związku wzoru II. Prawdopodobnie początkowo tworzy się analogiczny do I związek addycyjny (IV), który pod wpływem wody ulega zmydleniu do zasady czwartorzędowej a następnie przegrupowaniu do α -chinolanolu.



Część doświadczalna

Otrzymanie bromku etylenoftalimidu

182 g ftalimidu, 665 g bromku etylenu i 95 g węglanu potasu ogrzewa się przez 3 godziny na łaźni olejowej w temp. 175—185° w kolbce okrągłej zamontowanej do odpowiedniej aparatury (patrz rys.). Po osiągnięciu temperatury 175° masa wzdyma się, zaczyna wydzielać się dwutlenek węgla i woda. Całość ogrzewa się następnie w 185° nie dopuszczając do obniżenia się temperatury poniżej 175°. Otrzymuje się 215 g mieszaniny bromku etylenoftalimidu i etylenodwuftalimidu. Mieszaninę rozdziela się przy pomocy dwusiarczku węgla, w którym rozpuszcza się wyłącznie bromek etylenoftalimidu. Po oddestylowaniu rozpuszczalnika krystalizuje się osad z alkoholu. Jasno żółte płytki o t. t. 82°. Wydajność 60% teorii.

Otrzymanie bromku etylenoftalimidopirydyniowego (I)

5 g bromku etylenoftalimidu rozpuszcza się w 30 g pirydyny. Roztwór ogrzewa się przez 1 godzinę do wrzenia pod chłodnicą zwrotną. Po

oziębieniu wydziela się obfity, krystaliczny osad, który odsącza się od pirydyny suszy i krystalizuje (po uprzednim wymyciu chloroformem od bromku etylenoftalimidu) z mieszaniny alkoholu i benzenu. Bezbarwne słupki o t. t. 233°.

Produkt kondensacji pod działaniem wody nie ulega zmydleniu. Odczyn kwaśny po ogrzaniu tłumaczy się częściową hydrolizą w wyższej temperaturze; po oziębieniu odczyn roztworu staje się znów obojętny. Próba Beilsteina bardzo wyraźna.

Analizy: 0,0242 g subst. 0,0476 g CO₂ 0,0092 g H₂O
 0,0213 g subst., 0,0420 g CO₂ 0,0078 g H₂O
 0,0334 g subst., 2,63 cm³ N (21°, 739 mm)
 0,0220 g subst., 1,70 cm³ N (21°, 735 mm)
 C₁₅H₁₅O₂N₂Br. — Obl. C 54,05 H 3,94 N 8,41
 Znal. C 53,65, 53,78 H 4,25, 4,097 N 8,82, 8,58.

Zmydlenie bromku etylenoftalimidopirydyniowego.

6 g produktu I zadaje się 25 cm³ 10% węglanu sodu, 50 cm³ wody i ogrzewa około 1 godziny do wrzenia pod chłodnicą zwrotną. Wydziela się wolna pirydyna, którą rozpoznaje się po zapachu podczas destylacji z parą wodną, a następnie identyfikuje w postaci pikrynianu. Roztwór zagęszcza się do suchości, a pozostałość ekstrahuje alkoholem. Roztwór alkoholowy zagęszcza się do suchości i wydzielony kwas ftalowy (około 3 g) identyfikuje przez próbę z rezorcyną.

Otrzymanie N-etylenoftalimido- α -oksydwyhydrochinoliny (II)

20 g bromku etylenoftalimidu rozpuszcza się w 10 g chinoliny i ogrzewa do wrzenia na łaźni piaskowej pod chłodnicą zwrotną. Po pewnym czasie masa reakcyjna barwi się na czerwono, następnie brązowieje i równocześnie gęstnieje. Po trzech godzinach ogrzewania ekstrahuje się masę gorącą wodą; z oziębionego roztworu wydziela się brązowy krystaliczny osad. Przekrystalizowany z alkoholu ma postać brązowych słupków o t. t. 230°. Próba Beilsteina negatywna. Odczyn roztworu wodnego: obojętny.

Analizy: 0,0247 g subst., 0,0647 g CO₂ 0,0115 g H₂O
 0,0207 g subst., 0,0543 g CO₂ 0,0100 g H₂O
 0,0226 g subst., 1,75 cm³ N (23°, 740 mm)
 0,0215 g subst., 1,68 cm³ N (24°, 747 mm)
 C₁₉H₁₆O₃N₂. — Obl. C 71,22 H 5,04 N 8,75
 Znal. C 71,44, 71,54 H 5,21, 5,40 N 8,60, 8,72

Zmydlanie N-etylenoftalimido- α -oksyhydrochinoliny

Połączenie II poddaje się działaniu kwasu solnego rozcieńczonego i stężonego. Mimo ogrzewania produkt nie ulega zmianie.

2 g produktu II rozpuszcza się w rozcieńczonym wodorotlenku sodu, po ogrzaniu występuje wyraźny zapach chinoliny. Po całkowitym odpełnieniu chinoliny i zakwaszeniu roztworu wydziela się osad kwasu ftalowego, a w przesączu działaniem wodorotlenku sodu daje się wykryć wolny amoniak.

Acetylowanie N-etylenoftalimido α -oksyhydrochinoliny (III)

0,5 g związku II zadaje się nadmiarem (4 g) bezwodnika octowego i ogrzewa przez 3 godziny do wrzenia. Po oziębieniu wydziela się osad, który krystalizuje z alkoholu w postaci jasno brązowych słupków o t. t. 124°.

Analizy: 0,0204 g subst., 1,34 cm³ N (22°, 738 mm)

0,0202 g subst., 1,32 cm³ N (24°, 748 mm)

C₂₁H₁₉N₃O₄. — Obl. N 7,74 — Znal. N 7,27, 7,28

Autorzy dziękują P. Prof. dr J. M o s z e w o w i za udzielanie wskazówek i życzliwe zainteresowanie tymi badaniami.

Kraków

II Zakład Chemiczny Uniw. Jagiell.

S u m m a r y

The synthesis of phthalimidoethylene-bromide by the action of ethylenebromide on phthalimide in presence of potassium carbonate is described. The synthesis has been carried out in a specially devised apparatus; the use of it makes possible to obtaine the above mentioned compound by heating for 3 hours instead of 12 hours, which are necessary according to the previous data. Two new additive compounds of phthalimidoethylene-bromide with pyridine and quinoline are described.

PRZYPISY

- 1) Gabriel, B. 20, 2224. 2) N. Putochin, B. 59, 625, (1926). 3) P. L. Salzberg, J. Supniewski, — Organic Syntheses, Coll. Vol. I. 114—16, 1932.
- 4) H. Gilman, Organic Syntheses, Coll. Vol. I. 1946. 5) N. Putochin, U. S. S. R. Scient-techn. Dpt. Supreme Council National Economy Nr 300. Transact. Scient. Inst. S. T. D. Papers on Chemistry Nr 3, 119—22, 1929. 6) H. Raymond, R. H. F. Manske, J. Chem. Soc. London 2348—51, 1929.

OD REDAKCJI

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 zł. za stronicę druku.

Prace winny być pisane możliwie zwięźle. Praca nie powinna w zasadzie przekraczać 12 str. druku. Redakcja nie ogłasza prac dzielonych na części, które nie obejmują całokształtu opracowania opisywanego zagadnienia. Do prac należy dołączyć streszczenie (może być szczegółowe) w języku: angielskim, rosyjskim, francuskim lub niemieckim. W wybranym przez autora języku mogą być podane dodatkowo tytuły i nagłówki tablic dołączonych do pracy.

PRZYPISY należy podawać na końcu pracy; winny one zawierać początkową literę imienia oraz nazwisko autora pracy, skrócony tytuł czasopisma, 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 kilkakrotnie winny być podane w przypisach raz jeden, a wszystkie odnośniki do nich posiadać ten sam numer.

Prace należy nadsyłać 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, czytelnie czarnym tuszem na oddzielnych kartkach białego papieru rysunkowego.

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

KOREKTE (drugą) prowadzą sami Autorzy, przy czym ponoszą oni koszt, spowodowane dokonywaniem większych zmian w pierwotnym tekście rękopisu. Korekty autorskie sankcjonują ostatecznie tekst i formę artykułu. Autorzy proszeni są o ich podpisywanie. Nie zwrócenie korekty autorskiej w ciągu 2 tygodni traktowane jest jako pozostawienie Redakcji całkowitej swobody.

Prace należy nadsyłać pod adresem:

Prof. W. Kemula, Warszawa 22, Gmach Chemii, ul. Pasteura 1.

ROCZNIKI CHEMII

(ANNALES SOCIETATIS CHIMICAE POLONORUM)

Vol. 23 (1949)
 N 5

Tome 23 (1949)
 N 5

CONTENTS:

SOMMAIRE:

LECTURES

CONFERENCES

Conférence faite par le prof. dr J. Suszko, Président de la Société Chimique de Pologne, pendant la séance plénière le 28 avril 1949 II

OBITUARIES:

MENTIONS NÉCROLOGIQUES:

1. *Kemula W.*: Kazimierz Jablczyński (1869—1944) Pg.
 349

PAPERS:

MÉMOIRES:

1. *Ciborowski J.*: A Simple Method of Computation of Equilibrium Constants 361
2. *Basińska H.*: Ionic Radii Calculated from Coagulation Values for Silver Chloride Hydrosols 380
3. *Winnicki W.*: Nitrous Oxide as a Product of Oxidation of Ammonia on Oxide Catalysts 388
4. *Tuszyński K.*: Nitrous Oxide as a Product of Oxidation of Ammonia on Platinum Catalyst 397
5. *Marczewska K.*: Studies on Oxidation of Ammonia at Lower Temperatures by Means of Air Enriched with Oxygen 406
6. *Illg J.* and *Smoliński S.*: New Physiologically Active Ethers of Colamine 418
7. *Illg J.* and *Smoliński S.*: The Modified Preparation of Phthalimidoethylene Bromide 426