

Wydział nauk matematycznych i przyrodniczych.

Posiedzenie

z dnia 7 Marca 1918 r.

Rok XI. № 3.

Obecni:

Przewodniczący Wydziału p. St. J. Thugutt.
Sekretarz p. J. Tur.

Członkowie Towarzystwa pp.: K. Białaszewicz, A. Czartkowski, E. Flatau, Wł. Gorczyński, M. Jakowski, W. Kamocki, L. Kryński, J. Lewiński, E. Loth, St. Mazurkiewicz, St. Orłowski M. Rejchman, W. Smosarski, A. Sokołowski, J. Sosnowski, K. Stolyhwo.

Komunikaty.

1. Stefan Mazurkiewicz:

Budowa funkcji różniczkowalnych, panta- chicznie oscylujących II.

Komunikat zgłoszony dn. 26 Lutego 1918 r.

W nocie przedstawionej Towarzystwu Naukowemu w grudniu 1917 r. podałem nową metodę budowania funkcji różniczkowalnych w pewnym przedziale i mających wszędzie gęsty

Sprawozdania Tow. Nauk. Warsz. Rok XI, 1918. Zeszyt 3.

1

w tym przedziale zbiór maximów i minimów właściwych. Metoda ta polegała na modyfikacji pewnych funkcyj monotonicznych zbudowanych przez Pompeiu'a.

W nocie niniejszej podaję nową, zupełnie odmienną metodę budowania takich funkcyj, analogiczną do klasycznej metody zagęszczania osobliwości. Polega ona na superpozycji nieskończenie wielu funkcyj, z których każda ma w danym przedziale jedno maximum i jedno minimum. Funkcje superponowane mają pantachiczny zbiór przedziałów stałości i ta właśnie okoliczność decyduje o możliwości zastosowania danej metody.

Określam nasamprzód trzy funkcje $\varphi_1(x)$, $\varphi_2(x)$, $\varphi_3(x)$ różniczkowalne i czyniące zadość warunkowi:

$$(1) \quad 0 \leq \varphi'_i(x) \leq 1 \quad i = 1, 2, 3$$

w przedziale, w którym są określone; $\varphi_1(x)$ — jest funkcją określoną w przedziale $(0, 1)$, stale rosnącą w tym przedziale, czyniącą zadość warunkowi (1), i taką, że jej pochodna posiada pantachiczną mnogość zer. Istnienie takich funkcyj udowodnione zostało przez Pompeiu'a¹⁾ — $\varphi_2(x)$ otrzymujemy stosując do $\varphi_1(x)$ metodę „rozsuwania“ wyłożoną w pracy mojej p. t. „Konstrukcja funkcji różniczkowalnej mającej wszędzie gęsty zbiór przedziałów stałości“²⁾. Jest to funkcja określona w przedziale $(0, 1 + \varepsilon)$, różniczkowalna, mająca pantachiczny zbiór przedziałów stałości i czyniąca zadość warunkowi:

$$(2) \quad 0 \leq \varphi'_2(x) \leq \varphi'_1(x)$$

a przez to i warunkowi (1). Przybiera ona w przedziale $(0, 1 + \varepsilon)$ te same wartości co $\varphi_1(x)$ w przedziale $(0, 1)$, a więc nie jest stałą. Stąd wynika możliwość doboru punktów g_1, g_2 tak by zachodziły warunki:

$$(3) \quad 0 < g_1 < g_2 < 1 + \varepsilon$$

$$(4) \quad \varphi'_2(g_1) = 0$$

$$(5) \quad \varphi'_2(g_2) > 0.$$

Określamy z kolei w przedziale $(2g_1 - g_2, g_2)$ funkcję $\varphi_3(x)$ przez wzory:

¹⁾ Math. Ann. 63.

²⁾ Prace mat.-fiz. 27

$$(6) \quad \begin{aligned} \varphi_3(x) &= \varphi_2(g_1) - \varphi_2(2g_1 - x) & 2g_1 - g_2 \leq x \leq g_1 \\ \varphi_3(x) &= \varphi_2(x) - \varphi_2(g_1) & g_1 \leq x \leq g_2. \end{aligned}$$

Jest ona znów różniczkowalna i czyni zadość warunkowi (1).

Założmy teraz, że $a < b$. Określamy dla wszystkich x rzeczywistych funkcję $\varphi(x; a, b)$ — przez wzory:

$$(7) \quad \begin{aligned} \varphi(x, a, b) &= \frac{b-a}{2\pi(g_2-g_1)} \left\{ \varphi_3(g_1 + [g_2 - g_1] \sin \frac{2\pi(x-a)}{b-a}) \right\} \\ & \qquad \qquad \qquad a \leq x \leq b \\ \varphi(x, a, b) &= 0 & x < a; \quad x > b. \end{aligned}$$

Sprawdzamy natychmiast, posługując się warunkami (4), (5), że zachodzą okoliczności następujące.

(A₁) $\varphi(x; a, b)$ — jest funkcją wszędzie ciągłą i różniczkowalną, której pochodna spełnia nierówność:

$$(8) \quad |\varphi'(x; a, b)| = 1.$$

(A₂) $\varphi(x; a, b)$ — posiada pantachiczną mnogość przedziałów stałości.

(A₃) Wewnątrz (a, b) posiada $\varphi(x; a, b)$ maximum i minimum właściwe odpowiednio w punktach:

$$(9) \quad \begin{aligned} c &= \frac{3a + b}{4} \\ d &= \frac{a + 3b}{4} \end{aligned}$$

i jest przytem funkcją nie malejącą w przedziałach (a, c) , (d, b) — nie rosnącą w przedziale (c, d) .

(A₄) Jest:

$$(10) \quad \varphi(x; a_1, b_1) = \frac{b_1 - a_1}{b - a} \varphi\left(\frac{b(x - a_1) + a(b_1 - x)}{b_1 - a_1}; a, b\right).$$

Nazwiemy nasyconym przedziałem stałości funkcji $\varphi(x; a, b)$ każdy jej przedział stałości, zawarty w (a, b) i nie będący częścią właściwą żadnego zawartego w (a, b)

przedziału stałości tej funkcji ¹⁾. Przedziały nasycone nie zachodzą na siebie. Jeżeli (h, k) jest jednym z nich wówczas oznaczać będziemy przez $\delta(a, b; h, k)$ mniejszą z dwu liczb dodatnich:

$$(11) \quad \varphi(c; a, b) - \varphi(h; a, b); \varphi(h; a, b) - \varphi(d; a, b).$$

Zauważymy że c i d są to liczby określone przez wzory (9). Liczby te nie należą na mocy (A₃) do żadnego z przedziałów nasyconych funkcji $\varphi(x; a, b)$.

Ustawmy w ciąg nieskończony wszystkie nasycone przedziały stałości każdej funkcji $\varphi(x; a, b)$. Uporządkujmy dalej wszystkie pary liczb naturalnych (p, q), według następującej zasady: para (p₁, q₁) poprzedza parę (p₂, q₂) jeżeli p₁ + q₁ < p₂ + q₂, albo też p₁ + q₁ = p₂ + q₂, a zarazem p₁ < p₂. Oznaczmy przez (p_n, q_n) — parę stojącą na n tym miejscu. Jest wówczas:

$$(12) \quad n = \frac{(p_n + q_n - 2)(p_n + q_n - 1)}{2} + p_n$$

w każdym więc razie:

$$(13) \quad n \geq q_n$$

Przystępujemy teraz do określenia funkcji szukanej; uskuteczniamy to za pomocą wzoru:

$$(14) \quad F(x) = \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n \varphi(x; a_n, b_n)$$

w którym stałe a_n, b_n, α_n są określone w następujący sposób:

I. a₁ = 0; b₁ = 1.

II (a_{n+1}, b_{n+1}) — jest q_n-tym nasyconym przedziałem stałości funkcji $\varphi(x; a_{p_n}, b_{p_n})$.

III. α₁ = 1.

IV. α_{n+1} — jest mniejszą z dwu liczb dodatnich:

¹⁾ Por. Janiszewski: Sur les continus irréductibles entre deux points Thèse (1911) str. 7—8. Opierając się na ciągłości funkcji $\varphi(x; a, b)$ możemy z łatwością udowodnić, że każdy przedział stałości tej funkcji zawiera się w pewnym nasyconym przedziale stałości.

$$(15) \quad \frac{\alpha_n}{3}.$$

$$(16) \quad \frac{1}{3} \alpha_{p_n} \cdot d(a_{p_n}, b_{p_n}, a_{n+1}, b_{n+1}).$$

Wobec I i II jest, jak to natychmiast stwierdzamy drogą indukcji zupełnej:

$$(17) \quad 0 \leq a_n < b_n \leq 1.$$

Z uwagi na (A_1) mamy dalej:

$$(18) \quad |\varphi(x; a, b) - \varphi(y; a, b)| \leq |x - y|.$$

W szczególności więc, jeżeli uwzględnimy że $\varphi(a; a, b) = 0$, otrzymamy dla $a \leq x \leq b$.

$$(19) \quad |\varphi(x; a, b)| = |\varphi(x; a, b) - \varphi(a; a, b)| \leq |x - a| \leq b - a$$

Uwzględniając drugi wzór (7), oraz (17) otrzymujemy stąd dla każdego x :

$$(20) \quad |\varphi(x; a_n, b_n)| \leq 1.$$

Z drugiej strony umowy III, IV dają:

$$(21) \quad |\alpha_n| \leq \frac{1}{3^{n-1}}.$$

Tym sposobem szereg (14) jest wyraz po wyrazie mniejszy (absolutnie) od zbieżnego szeregu geometrycznego $\sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{3}\right)^{n-1}$, a zatem — zbieżny absolutnie i jednostajnie. To samo dotyczy szeregu

$$(22) \quad \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n \varphi'(x; a_n, b_n),$$

który otrzymujemy różniczkując (14) wyraz po wyrazie, — a to z uwagi na (8). Stąd wynika, że funkcja $F(x)$ jest ciągła i różniczkowalna, przyczem

$$(23) \quad F'(x) = \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n \varphi'(x; a_n, b_n).$$

Udowodnimy teraz, że $F(x)$ posiada w przedziale $(0, 1)$ wszędzie gęstą mnogość maximów i minimów właściwych. Przy-
porządkujemy w tym celu każdej liczbie n — liczbę naturalną r_n ,
którą określimy w następujący sposób. Formujemy ciąg liczb
naturalnych:

$$(24) \quad \{s_r\} \quad r = 1, \dots$$

za pomocą wzorów zwrotnych:

$$(25) \quad s_1 = n.$$

$$(26) \quad s_{r+1} = p_{s_r - 1}.$$

Ciąg powyższy urywa się z chwilą, gdy dojdziemy do ta-
kiego s_r , które się równa jedności, co musi dla pewnej wartości
 r nastąpić, gdyż ciąg (24) jest wobec (13) — malejący. Okre-
ślamy r_n jako tę właśnie wartość r , dla której $s_r = 1$. Jest to
innymi słowy liczba wyrazów ciągu (24). Przedział (a_{s_r}, b_{s_r})
jest z uwagi na II i (26) nasyconym przedziałem stałości funkcji
 $\varphi(x; a_{s_{r+1}}, b_{s_{r+1}})$ (oczywiście przy $r < r_n$), jest więc zawarty
w przedziale $(a_{s_{r+1}}, b_{s_{r+1}})$. Stąd wynika, że przedział (a_n, b_n) —
zawiera się we wszystkich przedziałach (a_{s_r}, b_{s_r}) i stanowi prze-
dział stałości dla wszystkich funkcji $\varphi(x; a_{s_r}, b_{s_r})$, przy $r = 2, \dots, r_n$.
Liczbę r_n nazwiemy rzędem przedziału (a_n, b_n) .

Wźmy pod uwagę liczbę m różną od n . Dla liczby tej
formujemy ciąg:

$$(27) \quad \{s'_r\} \quad r = 1, \dots, r_m.$$

W ciągach (24), (27) występuje liczba 1 — na ostatnim miej-
scu; mogą jednak ciągi powyższe mieć jeszcze inne liczby wspól-
ne. Niech k oznacza największą z nich; założmy, że k występuje
na ρ — tem miejscu w ciągu (24) — na σ — tym w ciągu (27).
Możemy rozróżnić 3 przypadki:

$\alpha)$ $\sigma = 1$, wówczas musi być $\rho > 1$, w razie bowiem $\rho = 1$
liczby n, m byłyby identyczne. Mamy wobec tego:

$$(28) \quad m = s_1 = k = s_\rho$$

liczba m występuje w ciągu (24), musi więc być:

$$(29) \quad m < n$$

i przedział (a_n, b_n) zawiera się w (a_m, b_m) .

$\beta)$ $\rho = 1; \sigma > 1$. Wówczas odwrotnie musi być:

$$(30) \quad m > n$$

przedział (a_m, b_m) zawiera się w (a_n, b_n) i jest dla funkcji $\varphi(x; a_n, b_n)$ — przedziałem stałości.

$\gamma)$ $\rho > 1, \sigma > 1$. Przedziały $(a_{s_{\rho-1}}, b_{s_{\rho-1}})$, oraz $(a_{s'_{\sigma-1}}, b_{s'_{\sigma-1}})$ są wówczas różnymi nasyconymi przedziałami stałości funkcji $\varphi(x; a_k, b_k)$, — nie zachodzą więc na siebie; pierwszy z tych przedziałów jest identyczny z przedziałem (a_n, b_n) , lub zawiera (a_n, b_n) — zależnie od tego, czy $\rho = 2$, czy $\rho > 2$; drugi — jest identyczny z przedziałem (a_m, b_m) , lub też przedział ten zawiera. A więc przedziały (a_n, b_n) i (a_m, b_m) — nie mogą na siebie zachodzić.

Założmy teraz, że punkt x należy do przedziału (a_n, b_n) . Ponieważ na mocy wzorów (7) $\varphi(x; a_m, b_m)$ — znika jeżeli x nie leży wewnątrz (a_m, b_m) , więc możemy usunąć z sumy (14) wszystkie wyrazy $\alpha_m \varphi(x; a_m, b_m)$, dla których (a_m, b_m) nie zachodzi na (a_n, b_n) . Należą tu przedewszystkiem te wyrazy, dla których m , czyniąc zadość nierówności (29) nie występuje w ciągu (24). Mamy więc przedewszystkiem:

$$(31) \quad F(x) = \sum_{r=2}^{r_n} \alpha_{s_r} \varphi(x; a_{s_r}, b_{s_r}) + \alpha_n \varphi(x; a_n, b_n) + \sum_{m=n+1}^{\infty} \alpha_m \varphi(x; a_n, b_n).$$

Rozróżniamy teraz dwa przypadki: 1) x nie należy do żadnego z nasyconych przedziałów stałości funkcji $\varphi(x; a_n, b_n)$. Gdyby x leżało wewnątrz pewnego przedziału (a_m, b_m) , przy $m > n$, wówczas przedział ten byłby przedziałem stałości dla $\varphi(x; a_n, b_n)$, punkt więc x należałby do pewnego przedziału stałości tej funkcji, a zatem i do pewnego nasyconego przedziału stałości, — w sprzeczności z założeniem. Tym sposobem przy $m > n$, x nie może leżeć wewnątrz (a_m, b_m) , jest więc:

$$(32) \quad \varphi(x; a_m, b_m) = 0; \quad m > n$$

i wzór (31) redukuje się do

$$(33) \quad F(x) = \sum_{r=2}^{r_n} \alpha_{s_r} \varphi(x; a_{s_r}, b_{s_r}) + \alpha_n \varphi(x; a_n, b_n).$$

2) x należy do q — tego przedziału nasyconego funkcji $\varphi(x; a_n, b_n)$. Przedział ten figuruje między przedziałami (a_m, b_m) na k — tem miejscu, przyczem:

$$(34) \quad p_{k-1} = n.$$

$$(35) \quad q_{k-1} = q.$$

$$(36) \quad k - 1 = \frac{(n + q - 1)(n + q - 2)}{2} + n$$

Ciąg należący do k , — jest z uwagi na (34) i określenia (25), (26):

$$(37) \quad k, n, s_2 \dots s_{r_n},$$

tak że $r_k = r_n + 1$, i że zamieniając n na k we wzorze (31) otrzymujemy:

$$(38) \quad F(x) = \sum_{r=2}^{r_n} \alpha_s \varphi(x; a_{s_r}, b_{s_r}) + \alpha_n \varphi(a_n, b_n) + \sum_{m=k}^{\infty} \alpha_m \varphi(x; a_m, b_m).$$

Uwzględniając dalej (20) oraz (15) mamy:

$$(39) \quad \left| \sum_{m=k}^{\infty} \alpha_m \varphi(x; a_m, b_m) \right| \leq \sum_{m=k}^{\infty} \alpha_m \leq \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\alpha_k}{3^{m-1}} = \frac{3}{2} \alpha_k$$

Uwzględniając zaś (16) i (34) — otrzymamy:

$$(40) \quad \left| \sum_{m=k}^{\infty} \alpha_m \varphi(x; a_m, b_m) \right| \leq \frac{1}{2} \alpha_n \delta(a_n, b_n, a_k, b_k).$$

Kładziemy teraz:

$$c_n = \frac{3a_n + b_n}{4}$$

(41)

$$d_n = \frac{a_n + 3b_n}{4}$$

i udowodnimy, że $F(x)$ posiada w punktach c_n maximum właściwe, w punktach d_n — minimum właściwe. Wystarczy rozważyć pierwszy przypadek i udowodnić, że dla $a_n < \bar{x} < b_n$ zachodzi nierówność:

$$)42) \quad F(c_n) - F(x) > 0. \quad \bar{x} \neq c_n$$

$\varphi(x; a_n, b_n)$ ma w punkcie c_n maximum właściwe, c_n — nie może więc należeć do żadnego przedziału stałości tej funkcji. Mamy zatem na $F(c_n)$ wzór (33). Na prawą stronę nierówności (42) mamy, zależnie od tego czy dla \bar{x} zachodzi przypadek 1), czy 2) — jeden ze wzorów:

$$(43) \quad F(c_n) - F(x) = \sum_{r=2}^{r_n} \alpha_{s_r} [\varphi(c; a_{s_r}, b_{s_r}) - \varphi(\bar{x}; a_{s_r}, b_{s_r})] + \\ + \alpha_n [\varphi(c; a_n, b_n) - \varphi(\bar{x}; a_n, b_n)].$$

$$(44) \quad F(c_n) - F(x) = \sum_{r=2}^{r_n} \alpha_{s_r} [\varphi(c; a_{s_r}, b_{s_r}) - \varphi(\bar{x}; a_{s_r}, b_{s_r})] + \\ + \alpha_n [\varphi(c; a_n, b_n) - \varphi(\bar{x}; a_n, b_n)] - \sum_{m=k}^{\infty} \alpha_m \varphi(\bar{x}; a_m, b_m).$$

Przedewszystkiem, ponieważ (a_n, b_n) — jest przedziałem stałości dla każdej funkcji $\varphi(x; a_{s_r}, b_{s_r})$ przy $r=2, 3 \dots r_n$, więc, z uwagi na to że c_n i \bar{x} do tego przedziału należą — pierwsze sumy po prawej stronie muszą zniknąć i wzory nasze redukują się do:

$$(45) \quad F(c_n) - F(x) = \alpha_n [\varphi(c; a_n, b_n) - \varphi(\bar{x}; a_n, b_n)].$$

$$(46) \quad F(c_n) - F(x) = \alpha_n [\varphi(c; a_n, b_n) - \varphi(\bar{x}; a_n, b_n)] - \\ - \sum_{m=k}^{\infty} \alpha_m \varphi(\bar{x}; a_m, b_m).$$

W pierwszym przypadku — (45) — nierówność (42) wynika natychmiast stąd, że $\alpha_n > 0$, a c_n — stanowi maximum właściwe dla $\varphi(x; a_n, b_n)$. W drugim przypadku (46) — jest \bar{x} zawarte

w przedziale (a_k, b_k) , który jest nasyconym przedziałem stałości dla $\varphi(x; a_n, b_n)$. Wobec tego:

$$(47) \quad \varphi(\bar{x}; a_n, b_n) = \varphi(a_k; a_n, b_n).$$

$$(48) \quad \varphi(c; a_n, b_n) - \varphi(\bar{x}; a_n, b_n) = \varphi(c; a_n, b_n) - \varphi(a_k; a_n, b_n) \geq \\ \geq d(a_n, b_n, a_k, b_k)$$

Z uwagi na to i na (40) mamy:

$$(49) \quad F(c_n) - F(\bar{x}) \geq \frac{\alpha_n}{2} d(a_n, b_n, a_k, b_k) > 0.$$

Nierówność (42) jest zatem udowodniona.

Pozostaje więc jedno tylko, że mnogość punktów c_n , i podobnie mnogość punktów d_n — są wszędzie gęste w przedziale $(0,1)$. — Udowodnimy dwie rzeczy:

I. Przedziały (a_n, b_n) rzędu r (t. zn. takie dla których $r_n = r$) leżą wszędzie gęsto na odcinku $(0,1)$. Jest to słuszne dla $r=1$, gdyż jedyny przedział rzędu 1, mianowicie (a_1, b_1) jest identyczny z przedziałem $(0,1)$, założmy, że twierdzenie nasze zachodzi dla pewnej wartości r ; niech (h, k) oznacza dowolny podprzedział zawarty w $(0, 1)$. Na mocy założenia zawiera on podprzedział (h_1, k_1) będący częścią pewnego przedziału (a_n, b_n) rzędu r . Nasycone przedziały stałości funkcji $\varphi(x; a_n, b_n)$ leżą wszędzie gęsto na (a_n, b_n) wobec tego przedział (h_1, k_1) a tembardziej (h, k) zawiera podprzedział (h_2, k_2) będący częścią jednego z tych nasyconych przedziałów stałości, powiedzmy q —tego innymi słowy przedziału (a_k, b_k) przyczem między n, q, k , zachodzą związki (34)—(35)—(36) tym sposobem przedział (a_k, b_k) jest rzędu $r+1$, jeżeli więc twierdzenie I jest słuszne dla pewnego r to jest ono słuszne i dla $r+1$, jest więc ono słuszne zawsze.

II. Zachodzi nierówność:

$$(50) \quad |b_n - a_n| \leq \vartheta^{r_n-1}$$

gdzie ϑ oznacza maximum długości przedziałów nasyconych funkcji $\varphi(x; 0, 1)$, jest zatem stałą absolutną mniejszą od jedności. Dowód prowadzimy indukcyjnie: maximum długości nasy-

conych przedziałów stałości funkcji $\varphi(x; a, b)$ jest jak to widać odrazu z wzoru (10) równe $\vartheta(b-a)$ a więc przy $r_n > 1$.

$$(51) \quad |b_n - a_n| \geq \vartheta |b_{s_2} - a_{s_2}|$$

ale przedział (a_{s_2}, b_{s_2}) jest, jak to odrazu widać, rzędu $r_n - 1$ jeżeli więc nierówność (50) zachodzi dla $r_n = r - 1$ wówczas zachodzi ona dla $r_n = r$; ponieważ zachodzi ona dla $r_n = 1$ więc ma miejsce zawsze.

Niech y oznacza dowolny punkt wewnątrz przedziału $(0, 1)$, ε liczbę dodatnią dobieram r tak, aby było:

$$(52) \quad \vartheta^{r-1} < \frac{\varepsilon}{2}.$$

Na mocy I w przedziale $(y - \frac{\varepsilon}{2}, y + \frac{\varepsilon}{2})$ istnieje punkt z , należący do takiego (a_n, b_n) dla którego $r_n = r$; jest teraz:

$$(53) \quad \begin{aligned} |y - c_n| &\leq |y - z| + |z - c_n| \leq \frac{\varepsilon}{2} + |b_n - a_n| \leq \frac{\varepsilon}{2} + \\ &+ \vartheta^{r-1} \leq \varepsilon \\ |y - d_n| &\leq |y - z| + |z - d_n| \leq \varepsilon. \end{aligned}$$

Punkty c_n i d_n leżą zatem wszędzie gęsto w przedziale $(0, 1)$. $F(x)$ jest więc funkcją różniczkowalną a zarazem panta-chicznie oscylującą w danym przedziale c. b. d. 0.

RÉSUMÉ.

Stefan Mazurkiewicz:

Sur les fonctions dérivables admettant un ensemble partout dense de maxima et minima.

Communication annoncée le 26. II. 1918.

Le but de cette note est de donner une nouvelle méthode qui permet d'obtenir une fonction $F(x)$ dérivable dans l'interval-

le $(0, 1)$ et admettant un ensemble de maxima et de minima partout dense dans cet intervalle. Cette méthode diffère essentiellement de celle que j'ai présentée au mois de Décembre 1917, et se rapproche du procédé classique de condensation de singularités. Déterminons d'abord (ce qui peut se faire aisément à l'aide de procédés indiqués par M. Pompeiu ¹⁾ et par moi ²⁾) une fonction $\varphi(x; a, b)$, possédant les propriétés suivantes:

1) $\varphi(x; a, b)$ est dérivable (par rapport à x) dans tout point x .

$$2) \quad |\varphi'(x; a, b)| \leq 1.$$

$$3) \quad \varphi(x; a, b) = 0 \quad \text{pour } x \leq a \text{ et } x \geq b.$$

4) $\varphi(x; a, b)$ admet un ensemble partout dense de traits d'invariabilité dans l'intervalle (a, b) .

5) $\varphi(x; a, b)$ admet un maximum strict et un minimum strict dans les points: $c = \frac{3a+b}{4}$ et $d = \frac{a+3b}{4}$ respectivement.

Dans les intervalles (a, c) , (d, b) la fonction $\varphi(x; a, b)$ est non décroissante, dans l'intervalle (c, d) non croissante.

6) On a.

$$\varphi(x; a, b) = \frac{b_1 - a_1}{b - a} \varphi\left(\frac{b(x - a_1) + a(b_1 - x)}{b_1 - a_1}; a, b\right).$$

J'appelle trait d'invariabilité saturé de la fonction $\varphi(x; a, b)$, un trait d'invariabilité de la fonction contenu dans (a, b) s'il ne fait partie d'aucun autre trait d'invariabilité de la fonction, contenu dans (a, b) — (h, k) étant un trait d'invariabilité saturé de $\varphi(x; a, b)$, — je désigne par $\delta(a, b, h, k)$ — le plus petit de deux nombres positifs: $\varphi(c; a, b) - \varphi(h; a, b)$ et $\varphi(h; a, b) - \varphi(d; a, b)$.

¹⁾ Math. Ann. 63.

²⁾ Prace mat.-fiz. 27.

Rangeons les traits d'invariabilité saturés de chaque fonction $\varphi(x; a, b)$ en une suite simplement infinie. Rangeons de même toutes les paires d'entiers positifs, en attribuant à la paire (p, q) le numero d'ordre $\frac{(p+q-2)(p+q-1)}{2} + p$. — et désignons

par (p_n, q_n) la paire correspondante au nombre n . Déterminons ensuite les nombres a_n, b_n, α_n — de manière suivante:

I. $a_1 = 0, b_1 = 1, \alpha_1 = 1$.

II. (a_{n+1}, b_{n+1}) est le q_n -ème trait d'invariabilité saturé de la fonction $\varphi(x; a_{p_n}, b_{p_n})$.

III. α_{n+1} , est le plus petit des deux nombres positifs:

$$\frac{\alpha_n}{3}, \frac{1}{3} \alpha_{p_n} \delta(a_{p_n}, b_{p_n}, a_{n+1}, b_{n+1}).$$

Posons maintenant:

$$F(x) = \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n \varphi(x; a_n, b_n).$$

Cette série de même que la série dérivée:

$$\sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n \varphi'(x; a_n, b_n)$$

converge absolument et uniformément. On a par suite:

$$F'(x) = \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n \varphi'(x; a_n, b_n)$$

ce qui démontre que $F(x)$ est une fonction dérivable. On démontre ensuite que les points $c_n = \frac{3a_n + b_n}{4}$ et $d_n = \frac{a_n + 3b_n}{4}$, (dont les réunions forment des ensembles denses dans $(0, 1)$) sont pour $F(x)$ — des maxima, resp. des minima stricts.

2. M. Dominikiewicz:

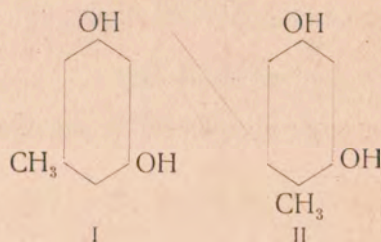
Przyczynki do poznania reakcji fluoresceinowej.

Komunikat zgłoszony dn. 7 Marca 1918 r.

Przedstawił St. J. Thuggutt.

Reakcja fluoeresceinowa uważana jest oddawna za własność charakterystyczną tych dwuoksybenzoli, u których wodorotleny znajdują się w pozycji meta. Z tego powodu reakcją tą częstokroć posługiwano się do stwierdzenia powyższego położenia grup OH w związkach o budowie nieustalonej. Na podstawie faktów dostrzeżonych początkowo Knecht ¹⁾ wyraził zasadę, że do reakcji fluoresceinowej uzdolnione są te tylko homologi rezorcyny, u których wolną jest trzecia pozycja meta; np. orcyina (I) nie tworzyła fluoresceiny, daje ją wszakże krezorcyna (II).

Zasada powyższa okazała się jednak mylną, odkąd R. i H. Meyer'owie ²⁾ otrzymali z orcyny trzy izomeryczne ftaleiny, z których jedna okazała się typową fluoresceiną. Badacze ci przyjęli tedy za regułę, że reakcja fluoresceinowa występuje u tych dwuoksybenzoli, które posiadają



jedną wolną pozycję orto względem jednego wodorotleny i jedną wolną pozycję para względem drugiego.

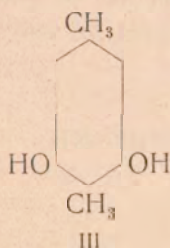
Okazuje się jednak, że i ta zasada nie jest słuszną, gdyż znane są związki, do niej się nie stosujące. I tak np. β -orcyna (III), przez Kostaneckiego ³⁾ nazwana również p-ksylorcyną,

¹⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 15, 298.

²⁾ Tamże: 29, 2627.

³⁾ Tamże: 19, 2319.

fluoresceiny nie wytwarza; zachowuje się ona tembardziej zagadkowo, iż wbrew temu, co widzimy u orcyny, budowa jej nie tylko odpowiada postawionym wymaganiom, lecz ponadto wyklucza możliwość powstawania ciał izomerycznych, prócz jednej tylko fluoresceiny.



O próbach otrzymania ze związku tego fluoresceiny, znajdujemy tylko u Knecht'a ¹⁾ wzmiankę, że p-ksylorcyna, ogrzewana z bezwodnikiem ftalowym i kwasem siarkowym, fluoresceiny nie wytwarza, daje tylko związek zbliżony do orcynoftaleiny Fischer'a, który wszakże zbadany nie został.

Chcąc się przekonać o zachowaniu się p-ksylorcyny, dokonałem syntezy tego związku według wskazówek Kostanecckiego (l. c.) i ustaliłem, że przy kondensacji z bezwodnikiem ftalowym, wytwarza on związek zbliżony nieco do ftalein, barwy ciemno-brunatnej, rozpuszczalny w alkaliach z barwą czerwonawą, bez fluorescencji. Równocześnie tworzy się też pewna ilość związku o barwie nieco podobnej, który jednak w roztworach alkalicznych okazuje wyraźną zielonkawą fluorescencję. Jeżeli zaś ogrzewać p-ksylorcynę z samym tylko kwasem siarkowym, tworzy się wyłącznie tylko analogiczne ciało fluoryzujące.

Owe ciała fluoryzujące włókien nie barwią, a fluorescencja ich jest o wiele słabsza od fluoresceinowej. Z uwagi na to, że o analogji wytworów powyższych z fluoresceiną mowy być nie może, dalsze zbadanie ich zostało odłożone.

Stwierdziłem również, iż własność wytwarzania ciał fluoryzujących w roztworach alkalicznych, cechuje też inne jedno- i dwumetylowe pochodne rezorcyny przy ogrzewaniu z kwasem siarkowym, a mianowicie: orcynę, krezorcynę, 4, 6-dwumetylorezorcynę, (m-ksylorcynę), 2, 4-dwumetylorezorcynę i wspomnianą p-ksylorcynę.

¹⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 15, 1070.

W sposób podobny, według Knecht'a¹⁾ zachowuje się także mezorcyna (1, 3, 5-trójmetylo- 2, 4-dwuoksybenzol), oraz według Ullmann'a²⁾ 2, 6-dwuksytoluol.

Okazało się również, że bardzo podobne ciała barwne fluoryzujące w analogicznych warunkach wytwarzają też te same metylowe pochodne oksyaminowe; stwierdziłem to dla związków następujących:

| | |
|---------------------------|--|
| 4-oksy- 6-amino- m-ksylol | $C_6H_2 \cdot (CH_3)_2 \cdot OH \cdot NH_2$ 1,3 4 6 |
| 4-oksy- 2-amino- m-ksylol | $C_6H_2 \cdot (CH_3)_2 \cdot OH \cdot NH_2$ 1,3 4 2 |
| 3-oksy- 5-amino- p-ksylol | $C_6H_2 \cdot (CH_3)_2 \cdot OH \cdot NH_2$ 1,4 3 5 |
| 4-oksy- 2-amino- toluol | $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot OH \cdot NH_2$ 1 4 2 |

Otrzymane związki fluoryzujące różniły się od poprzednich tylko nieznacznie barwą i tworzyły roztwory fluoryzujące w reakcji kwaśnej, gdy poprzednie fluoryzują w reakcji alkalicznej.

W przykładach rozpatrzonych kondensacja odbywała się w nieobecności bezwodnika ftalowego, co świadczy wyraźnie, iż podczas wykonywania reakcji fluoresceinowej, należy się poważnie liczyć z możliwością powstawania ciał fluoryzujących o budowie, nie mającej nic wspólnego z fluoresceiną rzeczywistą. Stąd wypływa wniosek, iż po stwierdzeniu w jakimkolwiek przypadku reakcji fluoresceinowej na zasadzie prób jakościowych powierzchniowych, niepodobna jest wnioskować o tworzeniu się fluorescein.

Z tego powodu na większą uwagę zasługuje 2, 4-dwumetylozorcyna, którą otrzymał Wischin³⁾, stwierdzając, że

¹⁾ Annal. d. Chem. 215, 101.

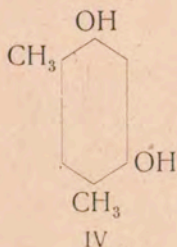
²⁾ Ber. d. chem. Ges. 17, 1964.

³⁾ Ber. d. chem. Ges. 23, 3114.

daje reakcję fluoresceinową. Wischin otrzymał tę dwumetylozorcynę z odpowiedniego dwusulfokwasu, stapiając go z wodorotlenkiem potasowym, a o tworzeniu fluoresceiny wnosi on jedynie na podstawie reakcji jakościowej, zadawalając się tylko faktem wystąpienia fluorescencji w roztworze alkalicznym. W sposób tak prosty, niestety jednak, zagadnienie reakcji fluoresceinowej rozstrzygnąć się nie daje.

Synteza 2, 4-dwumetylozorcyny, wykonana przezemnie w sposób odrębny, opisany niżej, i zbadanie tego związku w stosunku do reakcji fluoresceinowej przekonywa mnie, iż tworzy się tutaj związek słabo fluoryzujący, powstający również bez udziału bezwodnika ftalowego. Dowodzi to, że fluoresceina właściwa się nie tworzy. Otrzymany związek zupełnie biernie zachowuje się względem włókna zwierzęcego. Niewielka ilość otrzymanej 2, 4-dwumetylozorcyny nie pozwoliła narazie na wykonanie badań bardziej szczegółowych.

W toku tych badań okazało się, iż zagadnienie reakcji fluoresceinowej komplikuje się również z powodu szczególnego zachowania się jeszcze jednej izomerycznej dwumetylozorcyny, mianowicie m-ksylorcyny (IV).



Gdy według zasad przyjętych związek ten fluoresceiny tworzyć nie powinien, okazuje się, że daje on wspaniałą pochodną fluoresceinową, wyróżniając się szczególnie pod tym względem od izomerów pozostałych. Odnośnie związku powyższego znajdujemy wzmiankę bardzo dawną tylko u P i a f f'a ¹⁾, że przy stapianiu z samym tylko bezwodnikiem ftalowym stop żywiczeje, zaś w obecności kwasu siarkowego powstaje wytwór fluoryzujący, tworzący się również bez udziału bezwodnika ftalowego. Żadnych wzmianek nowszych ani prób doświadczalnych w tym samym kierunku w literaturze nie znalazłem, wszyscy powtarzają tylko twierdzenie P i a f f'a.

¹⁾ Ber. d. chem. Ges. 16, 616.

Dokonawszy syntezy m-ksylorcyny według Pfaffa (l. c.), stwierdziłem, że przy ogrzewaniu z samym tylko kwasem siarkowym tworzy ona ciało fluoryzujące, lecz nie będące fluoresceiną, o którym już nadmieniono wyżej. Przy stapianiu m-ksylorcyny z bezwodnikiem ftalowym, kondensacja nie odbywa się wcale. Jednakże w obecności SnCl_4 , H_2SO_4 , ZnCl_2 i P_2O_5 następuje bardzo wyraźna reakcja fluoresceinowa i powstaje typowa, pięknie fluoryzująca fluoresceina. Wydaje się dziwnem, iż obecność jej mogła ująć uwagi wykonywujących powyższą reakcję. Być może, że przyczyną tego jest ta ważna okoliczność, iż przy kondensacji tworzą się równocześnie cztery wytwory reakcji, niezbyt łatwe do zróżniczkowania i oddzielenia. Są to ciała następujące:

I. Typowy barwnik fluoresceinowy: rozpuszczalny bardzo dobrze w NH_3 , alkaliach i węglanach alkalicznych z przepyszną żółto-zieloną fluorescencją i barwą ciemno-żółtą; łączy się z amonjakiem gazowym, tworząc sól rozpuszczalną w wodzie i alkoholu, nierozpuszczalną w eterze. Kwasy strącają z roztworów osad kłaczkowaty, pomarańczowy. W roztworach kwaśnych pozostaje jeszcze spora ilość ciała i roztwory te barwią jedwab i wełnę na kolor mocny, żółcisto-pomarańczowy. Roztwory alkaliczne, zredukowane pyłkiem cynkowym, odbarwiają się, i barwa występuje ponownie po utlenieniu.

Ciało wysuszone ma postać pomarańczowego proszku, rozpuszczalnego w chloroformie, alkoholu, acetonie, eterze, i kwasie octowym bezwodnym; w benzolu i t. p. rozpuszczalnikach jest nierozpuszczalne.

Pod działaniem bromu w roztworze alkoholowym powstaje pochodna o fluorescencji słabej i barwie więcej czerwonej. Wszystkie te własności zupełnie odpowiadają własnościom fluoresceiny zwykłej.

Ciało czyste ma postać skorup krystalicznych, ostro zaznaczonego punktu topnienia nie posiada; w 250° ciemnieje, w 270° tworzy masę prawie czarną, topiąc się około 300° .

II. Ciało barwne fluoryzujące, pozbawione charakteru barwnika: bardzo mało rozpuszczalne w eterze, dobrze w alkoholu; łatwo rozpuszcza się w alkaliach, gorzej

w węglanach alk. i amoniaku rozcieńczonym; roztwory mają barwę czerwono-pomarańczową i czerwono-zielonką fluorescencję, znacznie słabszą niż u ciała poprzedniego. Z NH_3 gazowym w stanie zupełnie suchym ciało nie łączy się.

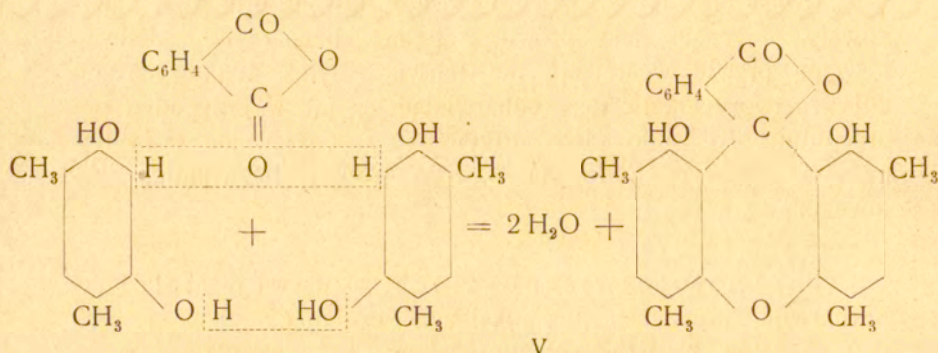
Kwasy strącają z roztworów osad czerwono-brunatny, kłaczkowaty; przesącz jest prawie zupełnie bezbarwny. Jedwab i wełna prawie wcale się nie barwią. Pyłek cynkowy redukuje roztwory alkaliczne, odbarwiając je, jak w przypadku poprzednim. To samo ciało otrzymujemy, ogrzewając m-ksylorcyne z kwasem siarkowym w nieobecności bezwodnika ftalowego.

III. Ciało o własnościach typowej ftaleiny bezbarwne, krystaliczne, w alkaliach, węglanach alk. i NH_3 rozpuszczalne z barwą ciemno-zieloną, bez wszelkiej fluorescencji. Kwasy odbarwiają te roztwory, strącając biały osad kłaczkowaty. Nawet i CO_2 odbarwia roztwory słabo alkaliczne, co łatwo zauważyć w roztworach, zostawionych w naczyniu otwartem. Pyłek cynkowy działa, jak w wypadkach poprzednich. Ciało krystalizuje się w postaci białych słupów; rozpuszcza się w chloroformie, eterze i alkoholu, wszakże słabiej, niż ciało I. Punkt topnienia 271—272°.

IV. Ciało ciemno-brunatne, tworzące się w ilości najpokaźniejszej, rozpuszczalne w alkaliach (po wysuszeniu trudniej), w NH_3 tylko cokolwiek. Roztwory mają barwę czerwono-brunatną bez fluorescencji. Zabarwienie ginie od dodatku kwasów, i wypadają kłaczkowate ciemno-brunatne, przesącz pozostaje bezbarwny. Względem włókien ciało zachowuje się biernie, barwi cokolwiek bawełnę zaprawioną tlenkiem glinowym. Ciało wysuszone trudno rozpuszcza się w kwasie octowym, chloroformie i alkoholu.

Na podstawie licznych analogji, których dostarcza kondensacja jedno- i wielowartościowych fenoli oraz ich homologów z bezwodnikiem ftalowym, mamy prawo wnioskować, że w przykładzie rozpatrzonym reakcja przebiegać może conajmniej w dwu zdecydowanie pewnych kierunkach.

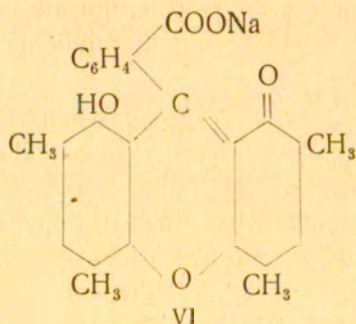
Jedynym przebiegiem reakcji, prowadzącym do utworzenia pochodnej fluoranowej, z jaką mamy do czynienia w przypadku ciała I, jest następujący (V):



2 cząsteczki m-ksylorcyny kondensują się z cząsteczką bezwodnika ftalowego, tworząc 1, 8-dwuoksy- 2, 4, 5, 7-czterometylofluoran.

Związek ten w rzeczywistości posiada wszystkie własności typowe fluoresceiny, a jego sole barwne formułowane być muszą jedynie tylko o-chinoidowo (VI).

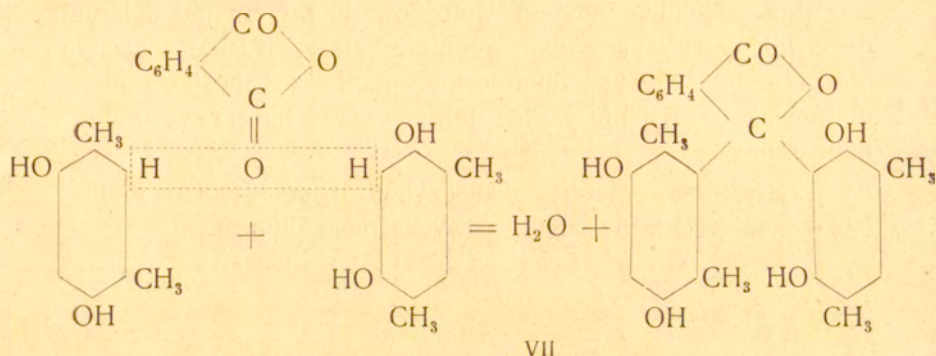
Pod tym właśnie względem budowa związku różni się zasadniczo od przyjętej obecnie budowy fluoresceiny (formułowanej parachinoidowo) i łącznie z innymi spostrzeżeniami rzuca nowe światło na możliwość przebiegu reakcji fluoresceinowej.



Rozszczepienie związku powyższego drogą ogrzewania z NaOH dotychczas nie powiodło się; nawet w temp. około 300° związek zachowuje się odpornie.

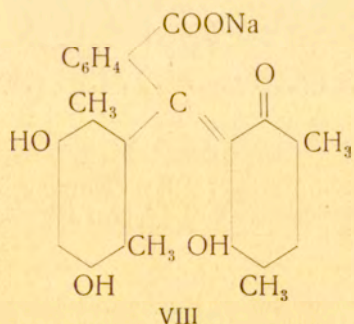
Reakcją drugą, prowadzącą do powstania ciała o budowie ftaleiny zwykłej (niefluoryzującej) może być tylko kondensacja

niesymetryczna dwu cząsteczek m-ksylorcyny z bezwodnikiem ftalowym w myśl równania (VII):



Związek utworzony ma budowę pochodnej ftalofenonowej (1, 5, 7, 9-czterooksy- 2, 4, 6, 10-czterometyloftalofenon), i może być nazwany krócej dwumetaksylorcyloftalidem niesymetrycznym.

Od znanych obecnie ftalofenonów (ftalein), różni się on ortochinoidowym formułowaniem soli barwnych (VIII), stanowiąc godny uwagi przypadek pierwszego tego rodzaju związku w szeregu pochodnych barwnych trójfenylometanu, które wszystkie mają budowę wyłącznie p-chinoidową.



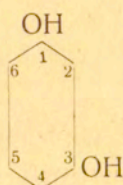
Zbadanie wytworów kondensacji II i IV odłożono ze względu na budowę ich niewątpliwie różną od fluoresceinowej. Co do ciała II można jednak wyrazić przypuszczenie, że powstaje ono przez kondensację

trzech cząsteczek m-ksylorcyny ze sobą w sposób analogiczny do reakcji fluoresceinowej, tylko że rolę bezwodnika ftalowego odgrywa tutaj cząsteczka m-ksylorcyny. Wreszcie wytwór IV okazuje pewne podobieństwo do związków antrachino-

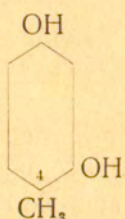
nowych; czy w przypadku tym możliwa jest kondensacja antrachinonowa m-ksylorcyny z bezwodnikiem ftalowym, narazie przesądzać niepodobna.

Powstrzymując się od wniosków teoretycznych dalszych do chwili ukończenia badań, podnieść należy, iż fakt wytwarzania przez m-ksylorcynę fluoresceiny łącznie ze spostrzeżeniami, opisanymi na wstępie, rzuca nowe światło na sprawę budowy fluoresceiny.

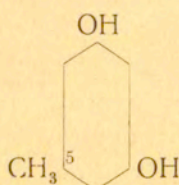
Zestawiwszy w szereg dwuoksybenzol oraz jego homologi, badane dotychczas na zdolność wytwarzania fluorescein:



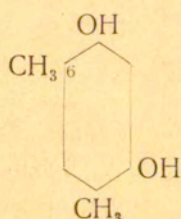
1) rezorcyna



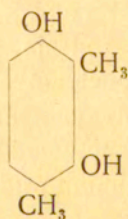
2) krezorcyna



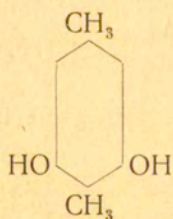
3) orcyna



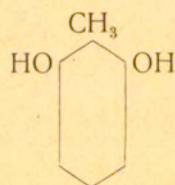
4) m-ksylorcyna



5) 2, 4-dwumetylo-
rezorcyna



6) p-ksylorcyna



7) 2, 6-dwuoksy-
toluol ¹⁾

widzimy, iż pierwsze cztery dają reakcję fluoresceinową, dwa następne jej nie dają, ostatni jest niepewnym, gdyż jego zdolność do wytwarzania fluoresceiny badana była tylko powierzchownie.

¹⁾ Ullmann, Ber. d. chem. Ges. 17, 1964.

Z zestawienia wynika, że:

1) kondensacja bezwodnika ftalowego z rezorcyną w pozycji 4 jest trudną do pomyślenia, ponieważ krezorcyna, u której punkt 4 zajęty jest przez grupę CH_3 , również wytwarza fluoresceinę i eozynę;

2) że kondensacja w punkcie 5 jest nie do przyjęcia, wiadomo stąd, iż węgiel metanowy wiąże się z rdzeniem w sąsiedztwie bezpośrednim do jednego z wodorotlenów, powtóre orcyna, u której punkt 5 zajęty jest przez metyl, również wytwarza fluoresceinę;

3) kondensacja w pozycji 6 wydaje się również niemożliwą, bowiem m-ksylorcyna też wytwarza fluoresceinę;

4) pozostaje tedy wniosek, że kondensacja we wszystkich przypadkach odbywa się tylko w punkcie 2, który u pierwszych czterech dwuoksy-pochodnych jest wolny. 2, 4-dwumetylorezorcyna i p-ksylorcyna, u których punkt ten jest zajęty, fluorescein wytwarzać nie mogą.

Stajemy tedy wobec zagadnienia niezwykle ciekawego i doniosłego pod względem teoretycznym, wymagającego dalszych badań.

Poszukując innej drogi do stwierdzenia wyników otrzymanych i powziętych przypuszczeń, zwróciłem się do syntezy pochodnych metylowych fluoranu w nadziei otrzymania z nich drogą okólną wiadomych już pochodnych wodorotlenowych.

Pierwszą syntezę dwumetylofluoranu wykonał Baeyer¹⁾, kondensując p-krezol z bezwodnikiem ftalowym. Jest to tak zwana p-krezolofitaleina, będąca właściwie 2, 7-dwumetylofluoranem (IX).

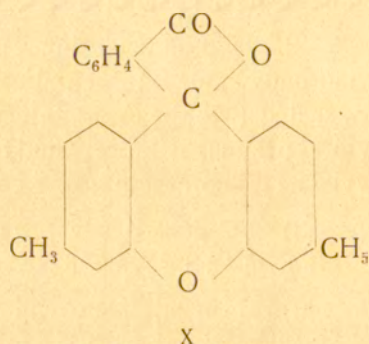
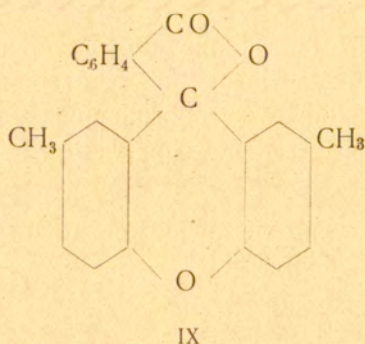
Izomeryczny dwumetylofluoran otrzymali Bentley, Gardner i Weizemann²⁾, a także Lambrecht³⁾, kondensując m-krezol z bezwodnikiem ftalowym w obecności SnCl_4 ,

¹⁾ Ann. d. Chem. 212, 340.

²⁾ Journ. chem. Soc. 91, 1636 [1907].

³⁾ Ber. d. chem. Ges. 42, 3594.

względnie H_2SO_4 . Na zasadzie analogji z fluoresceiną przypisują oni związkowi temu budowę 3, 6 - dwumetylofluoranu (X).

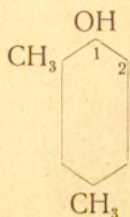


Usiłując wprowadzić do cząsteczek powyższych fluoranów grupy aksochromowe, poddałem je nitracji. Dotychczas jednak nie udało mi się znitrować pierwszego z nich; zachowuje się on względem kwasu azotowego stężonego zupełnie odpornie. Związek drugi nitruje się łatwo (o czym niżej), dając pochodną dwunitrową, która dała przy redukcji próbnej pochodną dwuaminową bezbarwną.

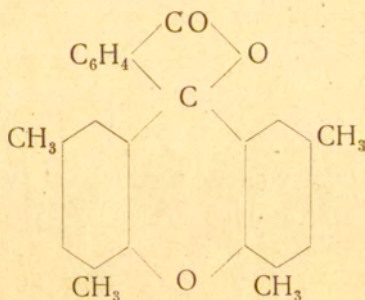
Na tej podstawie trudno jeszcze opierać wnioski co do budowy powyższego dwumetylofluoranu, jednakże przyjęta powyżej budowa wydaje się wątpliwą.

Niezmiernie ciekawą pochodną czterometylofluoranu udało mi się otrzymać przez kondensację m-ksylenolu (XI) z bezwodnikiem fталowym i kwasem siarkowym. Jest to związek zupełnie analogiczny pod względem własności z rozpatrzonymi poprzednio dwumetylofluoranami. Budowa tego związku nie nastęrcza żadnych wątpliwości, gdyż w przypadku tym możliwą jest kondensacja cząsteczek m-ksylenolu z węglem meta-nowym tylko w jednym punkcie, t. j. w pozycji orto do grupy OH. Związek będzie przeto miał budowę 2, 4, 5, 7-czterometylofluoranu (XII).

Cechą charakterystyczną, wspólną wszystkim trzem metylofluoranom, jest piękna fluorescencja w roztworze kwasu siarkowego z pewnemi różnicami w barwie roztworu i odcieniu



XI



XII

fluorescencji. Wszystkie też są ciałami pięknie krystalizującemi się z kwasu octowego bezwodnego, w alkoholu, benzolu i eterze są prawie nierozpuszczalne. Przy stąpieniu z wodorotlenkami alkalicznemi zachowują się zupełnie odpornie.

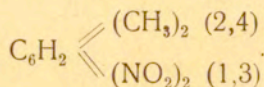
Porównanie budowy czterometylofluoranu z budową fluoresceiny m-ksylorcykowej (V), okazuje zupełną analogję szkieletu i sposobu podstawienia obu cząsteczek; jesteśmy zatem na właściwej drodze zupełnie możliwego przejścia od czterometylofluoranu do wzmiankowanej fluoresceiny. Urzeczywistnienie przejścia tego byłoby bezpośrednim dowodem słuszności budowy obu związków. Nitracja próbna i redukcja związku nitrowego na aminowy dała aminę barwną o cechach zasadowego barwnika niebieskiego.

Na tem badania dalsze z przyczyn odemnie niezależnych zostały przerwane.

Część doświadczalna.

1. Synteza 2, 4-dwumetylorezorcyny.

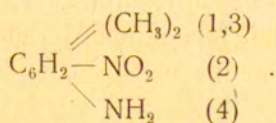
2, 4-dwumetylo- 1, 3-dwunitrobenzol,



Otrzymano go według Grevingk'a ¹⁾ wkraplaniem m-ksylolu do mieszaniny kwasu azotowego i siarkowego. Nie podzielałam zdania tego autora, że im wyższą jest temperatura nitracji, tem więcej tworzy się ubocznie trójnitropochodnej. Nitrując w temperaturze 0° do + 2°, otrzymałem więcej trójnitroksylolu, niż w temperaturze od 0° do + 9°.

Wytwór nitracji wymywa się wodą i suszy. Trójnitroksylo oddziela się zapomocą alkoholu metylowego, w którym się nie rozpuszcza prawie wcale. Po przestygnięciu roztworu wypada większa część 2, 6-dwunitroksylolu, w roztworze zaś pozostaje mieszanina izomerycznych 2, 4 i 2, 6-dwunitroksyloli, które oddziela się zapomocą krystalizacji cząstkowej po częściowem odparowaniu roztworu. Lepiej jest wszakże obydwia związki otrzymać w mieszaninie krystalicznej i oddzielić je dopiero później po przemianie na nitroksylidyny.

2-nitro- 4-amino- 1, 3-ksylol,



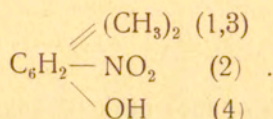
Mieszaninę izomerycznych dwunitroksyloli poddano redukcji zapomocą siarkowodoru w roztworze alkoholowym z dodatkiem NH₃ stężonego (według Grevingk'a, l. c.). Otrzymałą mieszaninę nitroksylidyn przekrystalizowano z alkoholu metylowego, otrzymując w ten sposób dwie nitroksylidyny:

¹⁾ Ber. d. chem. Ges. 17, 2423.

6-nitro- 4-amino-ksylol p. topn. 123°
i 2- „ 4- „ „ „ „ 78°.

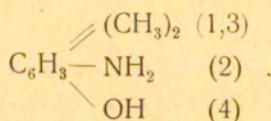
Ostatni użyto do dalszej przeróbki.

2-nitro- 1, 3-ksylenol- 4,



10 g nitroksylidyny rozpuszczono w mieszaninie 100 g stężonego H_2SO_4 i 1500 c. sz. wody i dwuazowano roztworem 5 g azotynu sodowego. Próby wykazały, że dwuazowanie winno się odbywać w temperaturze do $+25^\circ$. Następnie roztwór gotowano pod chłodnicą zwrotną w ciągu 2 godzin i przesączono. Stygnąc, przesącz szybko mętnieje skutkiem wydzielania się bardzo drobnych igiełek 2-nitro-ksylenolu, które po zebraniu przekryształizowano z wody. Związek tworzy igły blade-żółte, rozpuszczalne w alkoholu i eterze, p. top. $90,5^\circ$. Wydajność prawie teoretyczna.

2-amino- 1, 3-ksylenol- 4,



Nitroksylenol (10 g) redukowano cyną w stężonym kwasie solnym. Reakcja przebiega bardzo gładko. Po strąceniu cyny siarkowodorem, przesącz odparowano i pozostały chlorowodorek 2-amino-ksylenolu bezpośrednio przemieniono na

2, 4-dwumetylorezorcynę (2, 4-dwumetylo-
1, 3-dwuoksybenzol).

W tym celu chlorowodorek powyższy rozpuszczono w litrze wody i dodawszy 75 g H_2SO_4 , dwuazowano w temperaturze od -4 do 0° w sposób zwykły. Po ukończeniu reakcji roztwór ogrzano na łaźni, poczem gotowano na siatce w ciągu $\frac{1}{2}$ godzi-

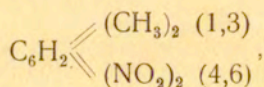
ny z dodatkiem węgla zwierzęcego. Dwumetylorezorcynę wy-
ciągnięto eterem, po odparowaniu którego otrzymano ciemną,
krzepnącą masę krystaliczną. Droga krystalizacji z chloroformu
otrzymano wytwór czysty w postaci ziarnistej masy krystalicznej
p. top. 150°. Wydajność 5 g.

2. Synteza p-ksylorcyny.

Związek ten otrzymano nitracją p-ksylolu według Lell-
mann'a ¹⁾; otrzymany, 3, 5-dwunitro- p-ksylol o p. topnienia
124° zredukowano według Kostaneckiego ²⁾ siarczkiem
amonowym w celu otrzymania nitroksylidyny (p. top. 96°),
którą dalej według przepisu tegoż badacza przemieniono na
nitroksylenol (p. top. 91°). Potem następuje redukcja
nitroksylenolu na aminoksylenol, który ostatecznie zapomocą
dwaazowania i gotowania przemienia się na p-ksylorcynę p.
top. 163°. Synteza wykonana ściśle według przepisów Ko-
staneckiego nie nastęrcza żadnych wątpliwości.

3. Synteza m-ksylorcyny.

4, 6-dwunitro- 1, 3-ksylol,



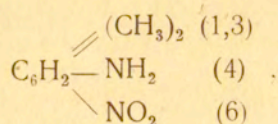
otrzymano, według Fittig'a, Ahrens'a i Matthei-
des'a ³⁾, ogrzewaniem m-ksylolu z kwasem azotowym dymiącym
i oddzielenie izomerycznych dwunitroksylioli przez krystalizację.
Stosując w braku alkoholu etylowego metylowy ustaliłem, że
krystalizacja przebiega lepiej i daje możność dokładniejszego
oddzielenia związków. Wspomniany, czysty dwunitroksylol ma
p. topnienia 93°.

¹⁾ Ann. d. Chem. 228, 250.

²⁾ Ber. d. chem. Ges. 19, 2319.

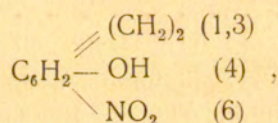
³⁾ Ann. d. Chem. 147, 15.

6-nitro-4-amino-1,3-ksylol,



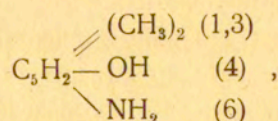
otrzymano według wspomnianych autorów przez redukcję dwunitroksylolu w roztworze alkoholowym siarczkiem amonowym. Czysty związek, przekrystalizowany z alkoholu, ma p. topnienia 123°. Tę samą nitroksylidynę otrzymałem też w znacznej ilości nitracją metaksylidyny według Noelting'a i Collin'a¹⁾. Wyjście z metaksylidyny, jako związku stosowanego w technice, jest ogromnem ułatwieniem i skróceniem syntezy m-ksylorcyny ze względu na uciążliwą nitrację ksylolu i oddzielanie wytworów nitracji.

6-nitroksylenol,



otrzymano dwuazowaniem nitroksylidyny według Pfaff'a²⁾. Wbrew doniesieniu tego autora, nie potrzeba dwuazować przy chłodzeniu mieszaniny lodem i solą, lecz przeciwnie, stwierdziłem, iż reakcja może się odbywać bez żadnej obawy w temperaturze do +12°. W temperaturze niskiej dwuazowanie nie chce się odbywać prawie wcale. P. top. związku czystego 95°.

6-aminoksylenol,



otrzymano przez redukcję poprzedniego cyną i kwasem solnym. Po strąceniu cyny i odparowaniu roztworu, chlorowodorek

¹⁾ Ber. d. chem. Ges. 17, 265.

²⁾ Tamże: 16, 616.

przemieniono bezpośrednio według Pfaff'a (l. c.) dwuazowa-
niem na

m-ksylorcynę,

którą wyciągnięto z roztworu eterem, i po odparowaniu eteru
przekrystalizowano z chloroformu. Punkt top. $124,5^{\circ}$ — 125° .

Kondensacja m-ksylorcyny z bezwodnikiem ftalowym.

1 cz. m-ksylorcyny, 2 cz. bezwodnika ftalowego i 3 cz. stężonego kwasu siarkowego ogrzewano na łaźni olejowej do 120° w ciągu $\frac{1}{2}$ godziny. Prawie czarną masę wylewamy do zimnej wody i, mieszając, ogrzewamy na łaźni wodnej w ciągu pół godziny, poczem przesączamy. Usunąwszy w ten sposób kwas siarkowy i resztę niezmienionego bezwodnika ftalowego, wygotowywanie powtarzamy po raz drugi. Po przesączeniu ciemno-brunatny wytwór rozcieramy w moździerzu i zadajemy nieznaczłą ilością NH_3 . Natychmiast następuje rozpuszczenie części masy z wystąpieniem zielonej fluorescencji i żółtego zabarwienia, ciemniejącego w miarę wzrostu stężenia roztworu.

Roztwór ten, zawierający główną ilość pożądanego wytworu reakcji, przesączamy; część nierozpuszczona zawiera jeszcze sporo tego ciała i możemy ją jeszcze parokrotnie wyługować amonjakiem. Jednakże dalsze wyługowywanie o tyle nie jest korzystne, że potęguje zanieczyszczenie ciała wytworami ubocznymi, które w NH_3 są też rozpuszczalne w stopniu mniejszym lub większym. Pozostałość nierozpuszczalna, dość obfita ma postać proszku ciemno-brunatnego.

Przesącz zasadniczy zadajemy rozcieńczonym H_2SO_4 , albo też roztwór odrazu przesączamy do kwasu. Wypada bezpostaciowy osad barwy pomarańczowej, który odsączamy pompą po ustaniu się, ponownie rozpuszczamy w NH_3 , o ile możności słabym, przesączamy do rozdzielacza, zadajemy H_2SO_4 i wyklócamy z eterem.

Warstwy oddzielają się dobrze, lecz na granicy zetknięcia się ich gromadzi się spora ilość ciemno-brunatnego ciała w postaci kłaczków, w eterze zaś rozpuszcza się inne ciało, barwiące

eter na kolor ciemno-pomarańczowy (ciało I). Po zlaniu warstwy eterowej, którą przesączamy, pozostałość przesączamy osobno i splukujemy wodą w celu zebrania kłaczków nierozpuszczonych (ciało II).

Nie będziemy tu zajmowali się losem tego ciała, nadmienając, iż dalsze oczyszczenie go dokonane być może przez ponowne rozpuszczenie go w alkali, strącenie kwasem octowym, który rozpuszcza nieco ciało I, nierozpuszczając prawie ciała II i t. d.

Wyciąg eterowy, zawierający ciało I, odparowujemy do sucha, pozostałość rozpuszczamy w możliwie małej ilości alkoholu na gorąco i pozostawiamy na noc. Ciało I nie krystalizuje się, z roztworu zaś wydzielają się białe iglaste kryształy, które odsączamy (ciało III). Kryształy po odsączeniu są nieco żółtawe; przemywamy je osobno, zaś po dalszem przekrystalizowaniu z roztworu alkoholowego rozcieńczonego wodą, możemy je otrzymać w stanie czystym. Nadmienić należy, iż żadnych części rozmaitych roztworów i przesączów wylewać nie należy, lecz o ile możności odparować je i przez krystalizację z alkoholu poszukiwać w nich ciała III.

Ciało I z alkoholu nie krystalizowało się. Dalsze oczyszczanie go odbywa się w sposób następujący. Roztwór alkoholowy przesączamy pod wodą przez lejek z długą rurką odpływową; wypada bezpostaciowy, jasno-pomarańczowy osad, który odsączamy i nieco przepłukujemy wodą. Oddzielony od sączka osad wrzucamy do rozdzielacza, dolewamy wody i NH_3 tyle tylko, żeby wytwór się rozpuścił. Następnie nalewamy eteru i rozcieńczonego H_2SO_4 i mieszaninę wyłócamy. Po odstaniu się, zlewamy warstwę wodną, zaś wyciąg eterowy przesączamy do suchego naczynia, w którym osuszamy go doskonale solą Glauberską, świeżo wyprażoną; bardzo zależy na dokładnem osuszeniu roztworu.

Odwodniony roztwór w czystej, suchej kolbie, zabezpieczonej od dostępu wilgoci, traktujemy gazowym suchym amoniakiem; ciało strąca się w postaci soli amonowej, którą odsączamy. Teraz dopiero rozpuszczamy go na ciepło w możliwie małej ilości mieszaniny alkoholu i eteru z dodatkiem minimalnej ilości kwasu octowego i pozostawiamy do krystalizacji; po częściowem

odparowaniu rozpuszczalników pozostaje masa krystaliczna, którą odsączamy i suszymy w temperaturze 150—160°. Punkt topnienia ciała czystego jest bardzo wysoki, lecz nie topi się ono bez rozkładu; około 250° ciemnieje nieco, w 270° jest prawie czarne i topi się około 300°.

Masa krystaliczna ma barwę czerwono-pomarańczową. Być może, iż rozporządzając znacznie większą ilością ciała możnaby znaleźć do krystalizacji rozpuszczalnik odpowiedniejszy. Wówczas i oczyszczanie ciała stanie się o wiele prostsze.

Ciało powyższe zcharakteryzowano jako

fluoresceinę metakсылorcynową czyli
1, 8- dwuoksy- 2, 4, 5, 7- czterometylofluoran
 $C_{24}H_{20}O_5$.

Analiza dała wynik następujący:

I z 0,1882 g substancji otrzymano 0,0878 g H_2O
i 0,5136 g CO_2 ,
II z 0,2010 g substancji otrzymano 0,0920 g H_2O
i 0,5456 g CO_2 .

| | I | II | obliczono |
|-----|--------|--------|-----------|
| C — | 73,96% | 74,03% | 74,22% |
| H — | 5,22% | 5,12% | 5,15% |

Ciało bezbarwne, krystaliczne, opisane powyżej jako wytwór kondensacji III, zcharakteryzowano jako

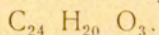
dwumetakсылorcycloftalid niesymetryczny albo
1, 5, 7, 9- czteroksy- 2, 4, 6, 10- czterymetyloftalofenon $C_{24}H_{22}O_6$.

Analiza dała wynik następujący:

I z 0,1811 g substancji otrzymano 0,0869 g H_2O
i 0,4718 g CO_2 ,
II z 0,1788 g substancji otrzymano 0,0882 g H_2O
i 0,4641 g CO_2 .

| | I | II | obliczono |
|-----|--------|--------|-----------|
| C — | 71,05% | 70,81% | 70,93% |
| H — | 5,37% | 5,52% | 5,41% |

2, 4, 5, 7-czterometylofluoran



25 g m-ksylenolu, 16 g bezwodnika ftalowego i 12 g H_2SO_4 stężonego ogrzewano do $150-160^\circ$ w ciągu 5—6 godzin w łaźni olejowej. Koniec reakcji następuje, gdy próbka stopu twardnieje po ostygnięciu. Gorącą mieszaninę wylewa się do wody i gotuje w celu usunięcia nadmiaru odczynników niezmienionych. Zimną masę rozciera się i oddestylowuje z parą wodną resztę niezmienionego m-ksylenolu. Masa pozostała, barwy brunatnej, jest to przeważnie surowy czterymetylofluoran z domieszką pewnej ilości ciała rozpuszczalnego w alkalicznych z barwą czerwoną; proszkujemy go miłątko i wielokrotnie wygotowujemy z rozcieńczonym KOH. Wyszuszony wytwór reakcji przekryształowujemy kilkakrotnie z kwasu octowego bezwodnego. Czysty związek ma postać bardzo drobnych, lśniących kryształów barwy fioletowo-szarej. Nerozpuszcza się w wodzie, prawie wcale również i w alkoholu, eterze, benzolu. Punkt topnienia $270-271^\circ$.

Analiza dała wynik następujący:

I z 0,2031 g substancji otrzymano 0,0954 g H_2O
i 0,6004 g CO_2 ,

II z 0,1999 g substancji otrzymano 0,1006 g HO_2
i 0,5912 g CO_2 .

| | I | II | obliczono |
|-----|--------|--------|-----------|
| C — | 80,63% | 80,65% | 80,86% |
| H — | 5,48% | 5,53% | 5,66% |

Dwunitro-dwumetylofluoran.

5 g 3, 6-dwumetylofluoranu sproszkowanego z wolna wprowadzano do 50 g kwasu azotowego (1,52), ogrzewając mieszaninę na łaźni wodnej w ciągu 20 minut. Zimny roztwór wlało szybko do wody i strącony osad odsączono i wymyło. Wytwór nitracji, wysuszony, rozpuszcza się w alkoholu etylowym i metylowym, chloroformie, acetonie, benzolu i kwasie octowym. Z acetonu krystalizuje się w postaci lśniących, drobnych, bladżółtych igiełek, nie topiących się bez rozkładu.

Analiza wykazała dla związku dwunitrowego:
obliczono N — 6,39%, znaleziono: 1) 7,01%, 2) 6,84%.

Redukcja próbna związku dwunitrowego wykazała, iż tworzy się wytwór redukcji bezbarwny.

Warszawa, I Zakład chemiczny
Uniwersytetu i Politechniki.

W czerwcu, 1917 r.

ZUSAMMENFASSUNG.

M. Dominikiewicz:

Zur Kenntniss der Fluoreszeinreaktion.

Angemeldet am 7. III. 1918.

Vorgelegt von St. J. Thugutt.

Nachdem sich die Knechts (Ber. 15, 298, 1068, 1375), Meinungen falsch erwiesen, haben R. und H. Meyer (Ber. 29, 2627) angenommen, dass die Fluoreszeinreaktion bei diesen Dioxybenzole zu Tage tritt, die eine freie o-Stellung zur einen, und eine freie p-Stellung zur anderen OH-Gruppe besitzen.

Es ist bereits bekannt, dass dieser Schlußfolgerung das Verhalten des p-Xylorcins (β -Orcin) widerspricht. Ich habe festgestellt, dass auch das 2, 4-Dimethylresorcin keine echte Fluoreszeinreaktion giebt, trotzdem Wischin (B. 23, 3114) für diesen Körper die Fluoreszeinbildung konstatierte. Die Wischins Untersuchung ist aber sehr oberflächlich ausgeführt worden. Das 2, 4-Dimethylresorcin, welches ich aus 1, 3-Dinitro-2, 4-Dimethylbenzol erhielt, gab die echte Fluoreszeinreaktion nicht. Es bildet sich zwar bei der Reaktion ein schwächer fluoreszierendes Produkt, das aber auch ohne Phtalsäureanhydrid entsteht. Solche fluoreszierende Produkte habe ich auch bei Erwärmen von Kresorcin, Orcin, p- und m-Xylorcin sowie auch entsprechenden Oxyamidoderivaten mit H_2SO_4 erhalten.

Die einfache Verschmelzung der Bestandtheile mit Kondensationsmitteln und spätere Fluoreszenz der alkalischen Lösung ist also kein Mass für die stattgefundenene Fluoreszeinbildung.

Dagegen das m-Xylorcin, welches nach P f a f f (B. 16, 616) zur Fluoreszeinbildung nicht befähigt ist, lieferte mir ein prächtiges typisches Fluoreszein (1, 8-Dioxy- 2, 4, 5, 7-Tetramethylfluoran), das ohne Zersetzung nicht schmilzt. Es bilden sich gleichzeitig vier verschiedene Kondensationsprodukte, von welchen nur zwei näher charakterisiert worden waren. Nebst Fluoranderivat entsteht auch ein mit nichtfloreszierenden Phtaleinen identischer Körper, welcher durch unsymmetrische Kondensation von zwei m-Xylorcinmoleküle mit Phtalsäurerest entsteht (unsym. m-Xylorcylphtalid, F. P. 271—272°). Die Verbindung bildet dunkelgrün gefärbte alkalische Salze. Es ist zu betonen, dass die farbigen Salze der beiden Körper nur o-chinoid formuliert werden können.

Das dritte Kondensationsprodukt, welches orangerote, schwächer fluoreszierende alkalische Lösungen bildet, entsteht auch bei Erwärmen vom m-Xylorcin mit H_2SO_4 ohne Phtalsäureanhydrid; es ist also kein Fluoranderivat und entsteht wahrscheinlich durch Selbstkondensation von drei m-Xylorcinmoleküle bei gleichzeitiger Oxydation. Das vierte Produkt, das rotbraune alkalische Lösungen ohne Fluoreszenz bildet, zeigt gewisse Ähnlichkeit mit Anthrachinonderivaten.

Diese Beobachtungen stellen die Fluoreszeinreaktion in etwas anderem Lichte indem sie zur Annahme führen, dass die Kondensation des Resorcinmoleküls und seiner Homologen mit Methankohlenstoff in Stellung 2 (zwischen beiden OH-Gruppen) für möglich erscheint. Dies erklärt das Verhalten des p-Xylorcins und des 2, 4-Dimethylresorcins, bei welchen diese Stellung besetzt ist; dagegen bei Kresorcin, Orcin und m-Xylorcin ist diese Stellung frei. Die Konstitution des

m-Xylorcin zeigt deutlich darauf an, dass die Kondensation in o-p-Stellung zu beiden OH-Gruppen absolut ausgeschlossen ist.

Um die Bestätigung für obige höchst interessante und wichtige Thatsachen zu liefern, habe ich mich zur Synthese der Methylfluorane gewendet. Die Kondensation des m-Xylenols mit Phtalsäureanhydrid gab mir ein 2, 4, 5, 7-Tetramethylfluoran (F. P. 271°), welches mit dem 2, 7-Dimethylfluoran (Ann. Chem. 212, 340) sowie 3, 6-Dimethylfluoran (B. 42 3594) identische Eigenschaften aufweist. Die Nitration des 2, 7-Dimethylfluorans ist resultatlos geblieben; für 3, 6-Dimethylfluoran erhielt ich ein Dinitroderivat, der farbloses Reduktionsprodukt lieferte. Die Versuchsnitration des von mir erhaltenen Tetramethylfluorans und nachfolgende Reduktion gab einen violettblauen basischen Farbstoff.

Auf diese Weise scheint der richtige Weg zur Feststellung der Konstitution des m-Xylorcinfluoreszeins geschlagen zu sein. Darauf musste ich vorläufig meine Arbeit einstellen.

3. M. Dominikiewicz:

Przyczynek do klasyfikacji barwników organicznych.

Komunikat zgłoszony dnia 7 Marca 1918 r.

Przedstawił St. J. Thugutt.

Dociekanie elementarnej przyczyny zjawisk barwy przekracza zakres badania chemicznego, jakkolwiek wiąże się z nim bezpośrednio z racji tak dziś licznych i ważnych barwników organicznych. Przy obecnym stanie wiedzy coprawda dalecy jeszcze jesteśmy wogóle od ostatecznego wyświetlenia przyczyny występowania barw u wielu ciał w przyrodzie, jak również zdefiniowania konkretnego udziału w tem zjawisk chemicznych; wszakże dla barwników organicznych sprawa wyjaśniła się znacznie od chwili gruntowniejszego poznania ich budowy. Dopiero wówczas stało się możliwem ujawnienie zależności pomiędzy budową a barwą ciał, niezmiernie doniosłe pod względem praktycznym i teoretycznym: zbliża nas bowiem ku rozwiązaniu zagadnienia barwy wogóle i dzięki gruntownej znajomości barwników daje możliwość świadomego dążenia do syntezy związków nowych o własnościach i budowie naprzód ściśle zamierzonej.

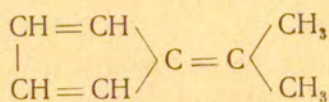
W stosunku do barwników organicznych wielkie usługi oddaje teoria chemiczna barwy, zapoczątkowana przez Bernthsen'a¹⁾ i Friedländer'a²⁾, a utrwalona ostatecznie przez Hantzsch'a i jego szkołę, zwana również teorią przekształcenia. Teoria ta występowanie barwy u związków *wogóle do tego uzdolnionych* tłumaczy zmianami w budowie cząsteczkowej, uwarunkowanymi przez własności desmotropowe cząsteczki. Daje się ona konsekwentnie zastosować do wszystkich grup barwników.

Dawny pogląd, że barwa występować może tylko u związków organicznych, zawierających azot, tlen i siarkę przestał obo-

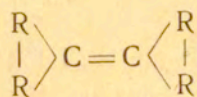
¹⁾ Chemiker-Ztg. 1892, 1956.

²⁾ Berichte deutsch. ch. Ges. 26, 173.

wiązywać odkąd poznano węglowodory zabarwione, jak fulwen, badany przez Thieleg'o¹⁾, dwufenylenoetylen podwójny²⁾ i inne. Jeżeli idzie o sam fakt zabarwienia węglowodorów, przykłady te mogą mieć duże znaczenie i mogą być komentowane, zgodnie z obecnym poglądem, obecnością i sposobem ugrupowania wiązań podwójnych między atomami węgla w cząsteczce:

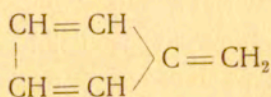


dwumetylofulwen

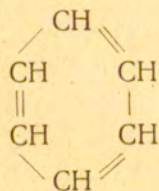


dwufenylenoetylen podwójny (R = C₆H₄)

Zawsze jednak między barwą tych związków, a barwą barwników rzeczywistych istnieć będzie ogromna różnica ilościowa. Jakościowo, ściślej biorąc, przyczynowo, różnica ta sprowadza się do tych własności szczególnych, któremi rdzeń benzolowy — ów składnik elementarny wszystkich barwników — różni się od związków alifatycznych pod względem zdolności barwnikotwórczych. Porównywanie fulwenu, izomerycznego z benzołem, do benzołu³⁾



fulwen



benzol

również pod względem ilości wiązań podwójnych (trzech) i wysnuwanie stąd wniosków o znaczeniu tych wiązań dla barwy nie ma żadnych podstaw przedewszystkiem z tego względu, że benzol jest bezbarwnym, a powtóre i dlatego, że sprawa 3 wiązań podwójnych w cząsteczce benzołu bynajmniej nie jest rozstrzygnięta. Nie przesadzając wcale doniosłości wiązań omawianych

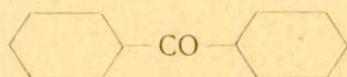
¹⁾ Ber. d. chem. Ges. 33, 666.

²⁾ Związek ten nazywany bywa bisdwufenylenoetylenem.

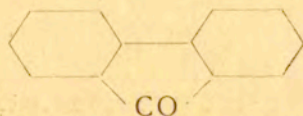
³⁾ Zob. Geieorgievics, Lehrb. d. Farbenchemie 1913, str. 9.

dla barwy, można jednak przytoczyć wiele przykładów, nie pozwalających zbyt tego ich znaczenia przeceniać; np. czterofenyloetylen i stylben są zupełnie bezbarwne, mimo że w zasadzie warunki budowy tych oraz wielu podobnych im związków w zupełności sprzyjają możliwości otrzymania z nich barwników. W wypadkach tego rodzaju wiązanie etylenowe ma raczej charakter chromoforu, a niekiedy nawet auksochromu, co zaznacza również H. Kaufmann¹⁾. Krócej mówiąc, stwarza ono w cząsteczce związku warunki sprzyjające wystąpieniu barwy, lecz jej bynajmniej nie warunkuje. Z drugiej zaś strony wiadomo dobrze, iż zupełnie bezbarwne węglowodory, dwufenylo- i trójfenylometan, są ciałami podstawowymi wielu wspaniałych barwników.

Godnym uwagi jest również fakt, iż barwa związku potęguje się przez ściślejsze powiązanie poszczególnych układów atomowych cząsteczki. Zaznacza się to już u węglowodorów, np. czterofenyloetylen jest bezbarwny, zaś dwufenylenoetylen podwójny (zob. wyżej) ma barwę czerwoną; dwunaftyleno-dwufenylenoetylen jest fioletowo-czerwony, trójnaftylenobenzol, otrzymany przez Dzewońskiego²⁾ ma barwę żółtą. Stosunki analogiczne ujawniają się wydatnie w całym szeregu ketonów i częściowo sulfonów, z których przytoczymy jeden choćby przykład:



benzofenon - bezbarwny



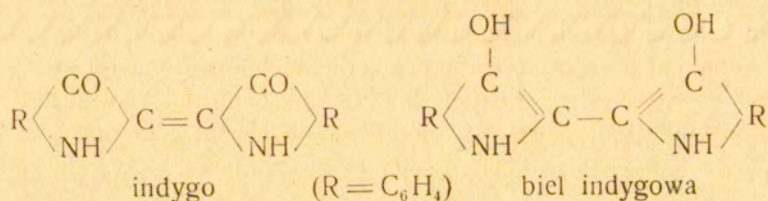
fluorenon - żółty

Poglądowi temu o „ściślejszem powiązaniu“ albo tak zwanem „upierścienieniu“ rdzeni benzolowych możnaby przeciwstawić pogląd, dotychczas w znaczeniu tem nie wypowiedzany jeszcze, iż możemy tu mieć do czynienia również z zahamowaniem swobodnej rotacji osobnych układów cząsteczki przy poszczególnych punktach atomu lub atomów węgla. Stosunki te uwi-

¹⁾ H. Kaufmann. Die Auxochrome, Stuttgart 1907, str. 111.

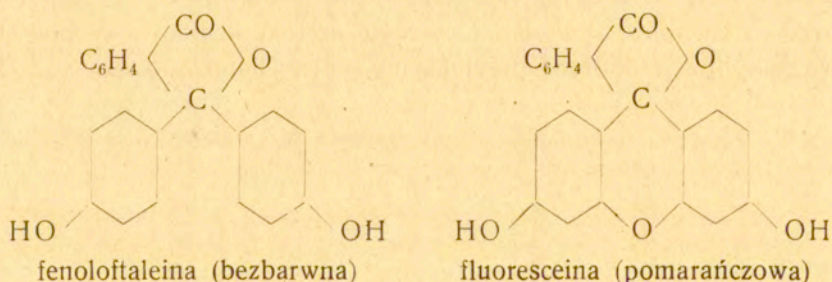
²⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 36, 969.

doczniają się wyraźnie zwłaszcza w budowie barwników indygowych; podczas gdy indygo jest ciemno-niebieskie, wytwór jego redukcji — biel indygowa — jest bezbarwny:



Rotacja możliwą tu jest tylko w wypadku drugim, natomiast hamuje ją wiązanie etylenowe w cząsteczce indyga.

Podobny wpływ hamujący, albo — jeśli wolimy — podobne ściślejsze powiązanie poszczególnych części cząsteczek, wywierać mogą nie tylko wiązania etylenowe. Budowa bezbarwnych ftalein oraz zabarwionych fluorescein wskazuje, iż zahamowanie ruchu powodowane jest przez atom tlenu (wiązanie fluoranowe):



Podobnie jak fenoloftaleina, bezbarwne są również wszystkie pochodne trójfenylokarbinolowe. Słowem w przypadkach, gdzie możliwą jest rotacja — nie występuje barwa i odwrotnie. Przykładów z tej dziedziny dostarczyć mogą wszystkie gromady barwników z racji tworzenia się w ich cząsteczkach układów chinoidowych.

Tworzenie się układów chinoidowych, względnie tautomeeryczne przekształcenie cząsteczki związku bezbarwnego na barwnik ujawnia się dzięki obecności grup barwnośnych (chromoforów) i auksochromowych. Ponieważ grupy te zawierają zawsze

azot, tlen i rzadziej tylko siarkę, przeto w rzeczywistości nie odbiegliśmy znów tak daleko od dawniejszego poglądu, że tylko te ciała organiczne mogą być zabarwione, które zawierają powyższe pierwiastki; właściwie do poglądu tego wprowadzić tylko należy poprawkę, wymagającą odróżnienia między ciałami zabarwionymi i barwnikami właściwymi, co z punktu widzenia praktycznego jest bardzo uzasadnione. Wówczas zasada powyższa dla barwników bezwzględnie przyjęta być musi za słuszną,

Nie będziemy roztrząsać dalej poglądów na sprawę barwy różnych związków organicznych, lecz opierając się na dostatecznie ugruntowanym materiale doświadczalnym, dotyczącym zależności między barwą ciał i zmianami w budowie ich cząsteczek, pragniemy krótko zaznaczyć, iż zjawiska desmotropji i tautomerji dostatecznie wyraźnie określają rolę, jaką w zjawiskach powyższych odgrywa azot i tlen. Tym dwu pierwiastkom przedewszystkiem przypisać należy winę za uzdolnienie cząsteczek do przemian strukturalnych, niekiedy bardzo głębokich. Czynność atomu azotu pod tym względem sprowadzić należy do łatwych przejść od wartościowości niższej do wyższej i odwrotnie ($N^{III} \rightleftharpoons N^V$), zaś dla atomu tlenu przyjąć należy pewną szczególną ruchliwość. Te własności obu pierwiastków mogą być jeszcze potęgowane przez ruchliwość atomu wodoru. Odnośnie siarki, jako chromoforu i auksochromu, istnieją stosunkowo nieliczne tylko przykłady, świadczące, iż własności te przypisać należy siarce dwuwartościowej. Własność specyficzna chromoforów i auksochromów tłumaczona być może tylko na podstawie wniosków powyższych.

Wnioski te doskonale schodzą się z dawniej zaobserwowanym faktem występowania barwy u związków, zawierających azot, tlen i siarkę, a obecnie streszczają się one w wiadomym fakcie, że do wystąpienia barwy niezbędną jest obecność chromoforu i auksochromu, w skład których właśnie wchodzić musi jeden z tych pierwiastków. Lecz żaden z nich nie jest w stanie wywołać zjawisk barwnych bez odpowiedniego podkładu w budowie samej cząsteczki, i jedynie przyczyniają się one do ujawnienia się i trwania tych zjawisk wtedy tylko, gdy budowa ogólna szkieletu cząsteczki wogóle na to pozwala. Warunki

tej budowy „chromogenicznej“ dla barwników organicznych streścić można w sposób następujący:

- a) obecność rdzenia (lub rdzeniów) benzolowego, wzgl. aromatycznego,
- b) sposób powiązania rdzeniów z sobą lub poszczególnymi układami cząsteczki,
- c) sposób podstawienia rdzeniów przez poszczególne atomy lub grupy atomowe.

Z warunków tych wynika, że nie ze wszystkich związków, zawierających w cząsteczce rdzeń aromatyczny, nie przy każdym sposobie powiązania rdzeniów z sobą lub innymi zespołami, wreszcie nie przy każdym dowolnym sposobie podstawienia wodorów rdzeniowych mogą powstawać barwniki, — fakty dobrze znane w chemii barwników.

Warunki powyższe powinny znaleźć dostateczne uwzględnienie w systemie klasyfikacji barwników organicznych.

Znane obecnie systemy klasyfikacji Nietzkiego¹⁾, Noe-ting'a²⁾ i Kostaneckiego³⁾ opierają się na rodzaju, a w ostatnim przypadku też i na ilości grup barwonośnych. Jednakże chromofory same przez się nie decydują o własnościach barwnych związku. Fakt ten doskonale jest znany, bo przecież wprowadzenie chromoforu do cząsteczki związku wtedy tylko jest w stanie przemienić go na chromogen, prowadzący do barwników, gdy w cząsteczce istnieją naprzód już warunki, powstanie barwnika umożliwiające. Bezsilność chromoforu w pewnych wypadkach ujawnia się tak dalece, że nawet wprowadzenie grup auksochromowych do cząsteczki związku, mającego wszelkie cechy chromogenu, nie zawsze wywołuje barwę. Naprz. Baeyer⁴⁾ otrzymał bezbarwny dwuoksy-dwutolilofalid (I), wnioskuje stąd, iż układ laktonowy u ftalein wogóle nie działa jako chromofor, a nawet, że jest on całkowicie pozbawiony wpływu na zabarwie-

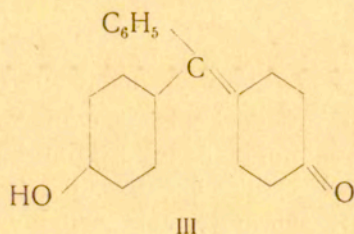
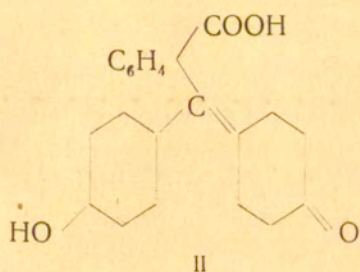
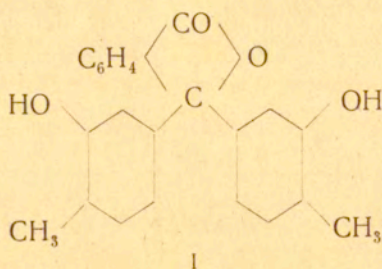
1) Nietzki, organische Farbstoffe, wyd. I, 1886.

2) Monit. Scientif. 1886, 228.

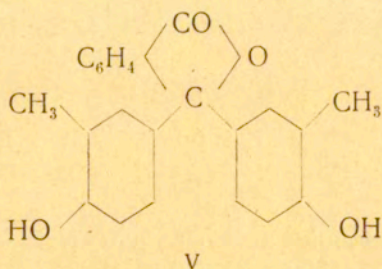
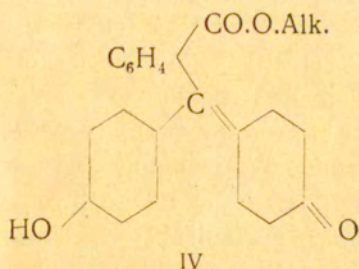
3) Verh. der schweiz. naturforsch. Ges. Zürich, 1896.

4) Annal. der Chem. 354, 157.

nie ftalein. Pogląd ten sprzeczny jest z faktami o tyle, że właśnie ogromna nietrwałość barwy ftalein zależy od własności układu laktonowego, który powoduje łatwe przejścia od odmiany laktonowej do barwnej i odwrotnie. Układ omawiany jest tu rodzajem mechanizmu automatycznego, a zupełne usunięcie go powoduje utrwalenie się barwy. Stosunki te widzimy we wzorach fenoloftaleiny (II) i benzauryny (III).

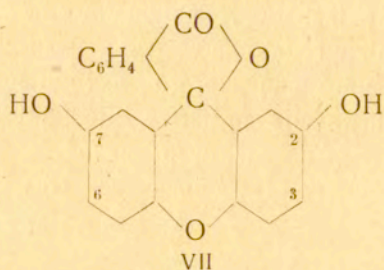
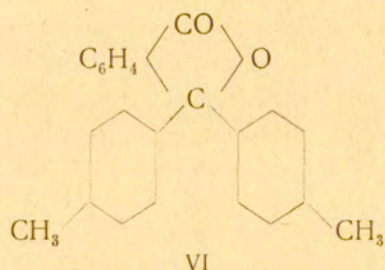


Barwa utrwała się również, jeżeli grupę laktonową zesteryfikować, uniemożliwiając powrót do typu laktonowego, jak w przypadku eterów barwnych fenoloftaleiny (IV).



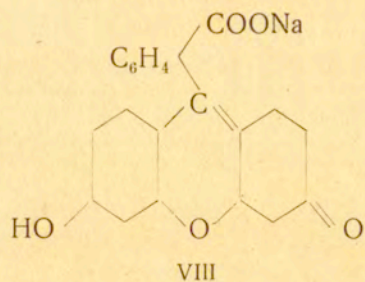
Przytoczonemu poprzednio bezbarwnemu dwuoksy-dwutolilofthalidowi (I) przeciwstawić można barwną o-krezoloftaleinę (V), która, podobnie do fenoloftaleiny, tworzy mocno czerwone sole

alkaliczne. Z tego porównania okazuje się, że grupy wodorotlenowe w cząsteczce dwuoksy-dwutolilofталidu nie mają wcale znaczenia auksochromów i zarazem, że znaczenie takie mogą one mieć tylko wtedy, gdy znajdować się będą przy rdzeniach w położeniu para do węgla metanowego. To położenie wodorotle-



nów zachowane jest u wszystkich ftalein fenolowych homologicznych, których znamy około 8. Dlatego też dwutolilofталid (VI), otrzymany i badany przez L i m p r i c h t'a¹⁾, mimo obecności chromoforu nie jest chromogenem, gdyż pozycje, umożliwiające powstawanie układu chinoidowego (para), zajęte są przez grupy CH₃, własności auksochromowych nie mające.

W pewnej sprzeczności z teorią przekształcenia zdaje się być tak zwana hydrochinoxynofталeina, ściślej 2,7-dwuoksyfluoran (VII), związek, który sprawił dużo kłopotu chemikom. Otóż związek ten barwi się od alkaliu na kolor niebiesko-fioletowy i według Green'a i Perkin'a²⁾ tworzy też etery barwne. Wzór budowy wskazuje odrazu na niemożliwość



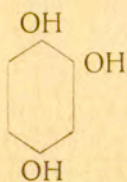
formułowania chinoidowego tautomerycznego soli barwnych na podobieństwo fenolofталeiny lub fluorescein (VIII), ponieważ grupy OH zajmują w cząsteczce położenie meta względem węgla meta-

¹⁾ Annal. d. Chem. 399, 287.

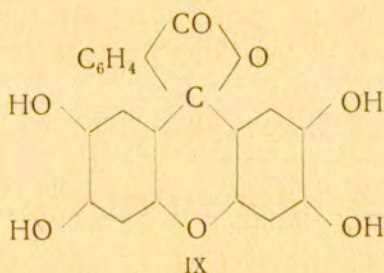
²⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 39, 2365; 40, 3724.

nowego. Położenie grup tych jest tutaj takie, jak w cząsteczce dwuoksy-dwutoliloftalidu (I). Zdawałoby się zatem, iż grupy OH nie mogą tutaj odgrywać roli auksochromów, a jednak związek tworzy alkaliczne sole barwne. Budowa związku nie ulega żadnej wątpliwości, zwłaszcza dzięki pracom Meyer'a i Friedlana¹⁾.

Jeżeli w myśl teorii przekształcenia grupy wodorotlenowe w cząsteczce 2,7-dwuoksyfluoranu nie mogą odgrywać roli auksochromów, t. j. nie mogą stać się kluczem otwierającym układ chinoidowy w cząsteczce, to w takim razie oczekiwać należy, iż w cząsteczce wolne są miejsca krytyczne, w których wprowadzone auksochromy będą mogły rozwinąć właściwe im działanie barwnikotwórcze. Rodzaj auksochromu nie powinien przytem wpływać na zjawisko wystąpienia barwy. Budowa omawianego związku (VII) wskazuje, że owemi punktami krytycznymi mogą być pozycje 3, 6, jakie widzimy również u fluoresceiny (VIII). W rzeczy samej związek taki istnieje, i jest nim mianowicie 2,7-dwuoksyfluoresceina, albo 2, 7, 3, 6-czterooksyfluoran (IX), otrzymany przez Liebermanna²⁾ przez kondensację ftaleinową oksyhydrochinonu.



oksyhydrochinon



IX

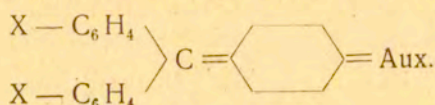
Ciało to, jak należało oczekiwać, okazuje własności zarówno hydrochinonoftaleiny, jak i fluoresceiny. Od dodatku miernej ilości alkali tworzy sole żółto-czerwone, mocno fluoryzujące, odpowiadające budowie fluoresceinowej, od nadmiaru alkali barwa zmienia się na niebiesko-czerwoną i fluorescencja ginie bez śladu: związek działa wtedy podług wzoru hydrochinonoftaleinowego. Związek powyższy jest barwnikiem rzeczywistym.

¹⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 31, 1739.

²⁾ Tamże, 34, 2300.

Moje własne badania doświadczalne, których ze względów patentowych narazie przytoczyć nie mogę, pozwoliły mi jeszcze dobitniej udowodnić słuszność tych poglądów. Właściwy charakter auksochromowy grup wprowadzonych na pozycje para względem węgla metanowego jest tu poza wszelką wątpliwością i uwydatnia się w powinowactwie otrzymanych barwników do włókien. Co zaś dotyczy budowy niefluoryzujących soli barwnych hydrochino-noftaleiny, tak rozmaicie formułowanej¹⁾, sądzę, iż należy tu przyjąć pod uwagę nieuwzględniony dotychczas sposób formułowania chinhydronowego.

Stosunki podobne do spostrzeganych u ftalein znajdujemy również u pochodnych wodorotlenowych i amidowych trójfenylokarbinolu: barwnikami są tylko te, u których auksochromy znajdują się w pozycji para do węgla metanowego, jak np. u rozaniliny i wszystkich barwników trójfenylometanowych:



Przy innym położeniu auksochromów ciała te są bezbarwne, czyli że wówczas grupy OH i NH₂ nie mają charakteru auksochromowego. Związki takie w znacznej liczbie otrzymał i zbadał Baeyer²⁾.

Z pośród chromoforów na uwzględnienie szczególne zasługuje układ azowy —N=N— ze względu na samodzielność barwną; to znaczy, że już sama obecność jego wystarcza do zabarwienia związku. Nie znaczy to jednak, ażeby związek taki miał być barwnikiem; np. azobenzol C₆H₅—N=N—C₆H₅ ma barwę jasno-pomarańczową i jest tylko chromogenem. Chromogeny azowe stają się barwnikami również dopiero po wprowadzeniu grup auksochromowych. Pod tym względem dla barwników azowych zachowują w całej pełni swą moc warunki budowy cząsteczki już omówione, ujawniające się w możliwości powstania układu chinoidowego (para, niekiedy orto). Samodzielność barwna układu azowego jest cechą, właściwą danemu zespołowi obu atomów azotu. Jeżeli jeden z atomów tych zostanie zastą-

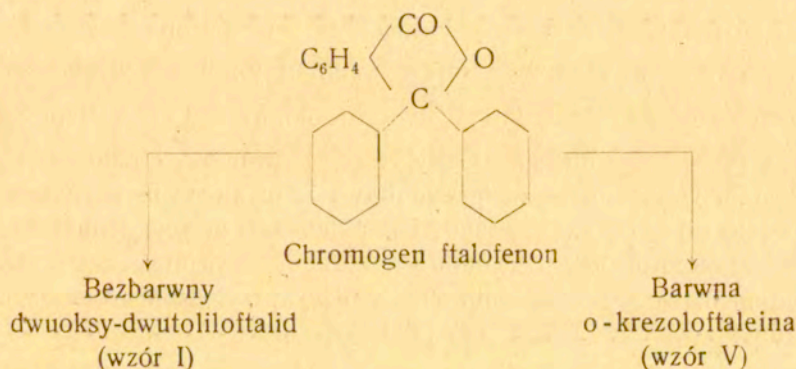
¹⁾ Green i King, Ber. d. chem. Ges. 39, 2365, 40, 3724; Baeyer Annal. d. Chem. 372, 80; Meyer i Marx, Ber. i t. d. 41, 2446.

²⁾ Annal. d. Chem. 354, 157.

pionym przez grupę CH, powstaje chromofor azometynowy, znacznie słabszy; benzylidenoanilina $C_6H_5 - N = CH - C_6H_5$ ma już tylko barwę żółtą. Wreszcie po usunięciu drugiego atomu azotu w ten sam sposób samodzielność barwna ginie zupełnie; stylben $C_6H_5 - CH = CH - C_6H_5$ jest ciałem bezbarwnem ¹⁾.

Wypadków specjalnych lokowania się grup auksochromowych w pozycji orto względem chromoforu nie będziemy tu rozpatrywać, jako rzeczy nieistotnej z punktu widzenia teorii przekształcenia, gdyż w poszczególnych szeregach barwników idzie tylko o możliwość tautomeryzacji cząsteczki. Wróćmy tedy do przykładów rozpatrywanych.

Widzieliśmy, że ani chromofor ani auksochrom w wielu wypadkach nie są miarodajnymi dla wystąpienia barwy, co wszakże nie byłoby zdumiewające, gdyby nie fakt, że w ten sposób zachowują się związki zdolne do wytwarzania barwników, jak to dobitnie unaocznia niżej przytoczony szemat:



Widzimy tedy, iż wstąpienie auksochromu do cząsteczki chromogenu decyduje tylko wówczas o wystąpieniu barwy, gdy ulokuje się on w odpowiednim położeniu, umożliwiającem przekształcenie tautomeryczne. Jak wiadomo, położenie meta warunkom tym nie odpowiada. Chromofor i auksochrom działanie swe rozwinąć mogą tylko wtedy, gdy w budowie cząsteczki istnieją odpowiednie do tego warunki. Warunkiem pierwszym jest tu niezajęcie punktu, sprzyjającego tworzeniu się wiązań chi-

¹⁾ Zresztą samodzielność ta jest tylko względna, gdyż związki azowe alifatyczne są bezbarwne. Zatem warunkiem koniecznym wystąpienia barwy jest tu także rdzeń benzolowy.

noidowych przez inne podstawniki (nieauksochromowe). W przeciwnym razie związek nie może posiadać własności chromogenu choćby nawet obecna była grupa chromoforowa.

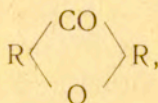
Fakty tego rodzaju, liczne i dobrze w chemji barwników znane, stwarzają dostateczną podstawę do przyjęcia, że warunkiem zasadniczym dla tworzenia się barwników nie jest ani chromofor ani auksochrom, lecz jedynie budowa ogólna szkieletu podstawowego cząsteczki w znaczeniu już omówionem. Niewątpliwie odgrywają tu znaczną rolę warunki przestrzenne cząsteczki.

Wychodząc z tego założenia, jest zupełnie obojętne, jaki rodzaj chromoforu znajdzie się w układzie danej cząsteczki. Doniosłą rolę odgrywa tylko miejsce, w które wprowadzonym być może chromofor, żeby wywierać mógł właściwe swe działa-

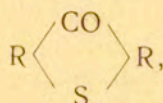
nie. Np. dla dwufenylometanu zamiast układu $\text{>C} \begin{matrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{matrix}$ możemy mieć >C=NH , >C=S lub >C=O . Barwniki powstaną nawet wówczas, gdy zamiast chromoforu węglowego znajdzie się tylko chromofor azotowy >NH (chinonimidy). Jeżeli w układzie autrachinonowym jeden lub obydwa chromofory >CO zastąpione będą przez inne, powstanie cały szereg barwników, zbudowanych pozatem w sposób zupełnie podobny i tym samym warunkom zawdzięczających swe własności barwne; zależą one jednak nie od chromoforu, lecz od budowy ogólnej szkieletu cząsteczki. Podobieństwo to unaocznia się z niżej przytoczonego szeregu wzorów:



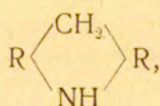
antrachinon



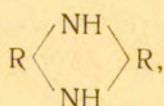
ksanton



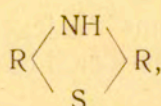
tiokhanton



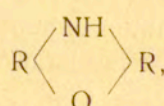
(hydro)
akrydina



(hydro)
fenazylna



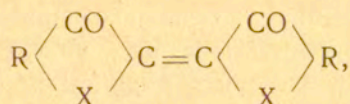
fentiazyna



fenoksazylna

Wszystkie te ciała podstawowe wytwarzają własne szeregi barwników, których typ wskutek budowy niesymetrycznej obu półówek cząsteczki zmianie zasadniczej nie ulega.

Podobne stosunki dostrzegamy też np. w budowie barwników indygowych:



gdzie X może być NH (indygo), S (tioindygo), O (oksyindygo), Se (selenoindygo).

Jeszcze mniej decydujący wpływ, niż rodzaj chromoforu wywierają na występowanie barwy grupy auksochromowe. Rola ich jest doniosła, ogranicza się jednak prawie wyłącznie do ujawnienia działania wtedy tylko, gdy warunki budowy szkieletu na to pozwalają. Pozatem wynik działania tego na szkielet cząsteczki jest niezależny od rodzaju auksochromu. Dowodem tego jest istnienie tych samych barwników, różniących się jedynie obecnością grup OH lub NH₂ jako auksochromów, a więc i odmiennym charakterem chemicznym. Naturalnie, iż możliwa tu jest różnica barwy i jej natężenia, co sprowadza się wszakże do innych własności grup auksochromowych, właściwych również innym grupom lub układom atomowym podstawiającym (batochromja, hypsochromja i t. d.).

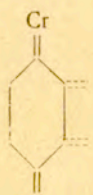
Określone powyżej warunki budowy barwników organicznych pozwalają porównać barwnik z szkatułką zamykaną; chromogen będzie tu zamkiem, auksochrom zaś kluczem. Otwarcie zamku i ujawnienie zawartości szkatułki utrudnione jest dla niepowołanych przez obecność kilku otworów dla klucza, lecz tylko jeden służy do właściwego celu. Dla otwarcia szkatułki jest rzeczą obojętną, z jakiego metalu sporządzony jest zamek i klucz, i na ostateczny wynik to nie wpływa.

Oparty na zasadach powyższych system klasyfikacji barwników organicznych dzieli wszystkie barwniki na typy zasadnicze na zasadzie podobieństwa w budowie szkieletu bez względu na

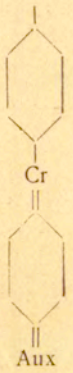
rodzaj chromoforu i auksochromu. Różnice pod względem chromoforów stanowią podstawę do dalszego podziału typów na gromady. Różnice pod względem auksochromów są podstawą podziału dalszego grup lub szeregów. Podstawę dla każdego typu wybrano z pośród przedstawicieli poszczególnych, znanych grup barwników, zgodnie ze stanem chemii barwników i utartej tradycji, unikając wprowadzania nazw nowych. System klasyfikacji przytoczony jest w postaci tablic, które usuwają potrzebę drobiazgowych opisów i pozwalają szybko zapoznać się z całością. Oczywiście, iż nie jest on tutaj przeprowadzonym do szczegółów najdrobniejszych, bo to jest zadaniem przekraczającym ramy zasad ogólnych. Nie jest też wykluczone, iż znaleźć się mogą jeszcze pewne braki lub usterki, możliwe do usunięcia po bardziej drobiazgowem opracowaniu tak obfitego materiału.

System powyższy dzieli barwniki na typy zasadnicze następujące: I. Typ jednordzeniowy albo chinostatyczny. II. Typ dwufenylometanowy. III. Typ azowy. IV. Typ trójfenylometanowy. V. Typ fluoranowy. VI. Typ safraninowy. VII. Typ antrachinonowy albo antrenoidowy. VIII. Typ chromonowy. IX. Typ indygowy, wreszcie nieobjęte tablicami typy: X. Barwniki siarkowe i XI. Barwniki o budowie nieznaney. Niezbędne do typów poszczególnych uwagi podane są przy odnośnych tablicach.

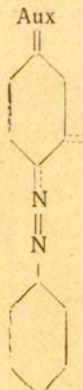
I. Typ jednordzeniowy albo chinostatyczny.

| Szkielet | G r o m a d y b a r w n i k ó w | | | |
|---|--|--|--|---|
|  <p>również szkielet naftalinowy Cr=chromofor= =NO, NO₂, CO</p> | 1. | 2. | 3. | 4. |
| | B. nitrozowe | B. nitrowe | B. oksyketonowe (jednordzeniowe) | B. naftazarynowe |
| | Cr = NO Grupa 1. Nitrozofenole (szereg benzolowy). Gr. 2. Nitrozo-naftole (szereg naftalinowy) | Grupa 1. Barwniki nitrowe szeregu benzolowego. Gr. 2. B. n. szeregu naftalinowego. Gr. 3. B. n. podwójne naprz. aurancja, oranż palatynowy, pigmentchloryna. | Grupa 1. Jednordzeniowe oksyketony typu żółcieni „alizarynowej” C. CH ₃ . CO. C ₆ H ₂ (OH) ₃ . Gr. 2. Dwuketonowy. | Naftazaryna=czerń „alizarynowa” S, zieleni „alizarynowa” W. Naftopurpuryna, Chromogen I, etc. |

II. Typ dwufenylometanowy.

| Szkielet | Chromofor | G r o m a d y b a r w n i k ó w | | | | |
|---|--|-----------------------------------|-------------------|--|--|------------------|
| | | 1. | 2. | 3. | 4. | |
|  | 1. $\begin{matrix} & \text{H} \\ & \diagup \\ \text{C} & \\ & \diagdown \\ & \text{OH} \end{matrix}$ | Dwufenylo- metany | Auraminy | Oksyketony | Chinoniminy | |
| | 2. $\text{C}=\text{NH}$ | Np. hydrol | Różne Auraminy | Barwniki ty- pu żółcieni | G r u p y | |
| | 3. $\text{C}=\text{O}$ | Michlera | | „alizaryno- wej* A: | 1. Indaminy | 2. Indofenole |
| | 4. $\text{C}=\text{S}$ | | | $\text{R}-\text{CO}-\text{R}$ (OH) ₂ | Np. błękit toluilenowy, błękit fenylenowy etc. | |
| | 5. NH | | | R=rdzeń benzol. | | |

III. Typ azowy.

| Szkielet | G r o m a d y b a r w n i k ó w | | |
|--|---|--|---|
| | 1. | 2. | 3. |
|  | Azometyny czyli barwniki benzylideneowe | Barwniki stylbenowe | B. azowe |
| | <p>Grupa I.</p> <p>Chromofor $-\text{CH}=\text{N}-$ działający w sposób dwojaki:</p> <p>1. $\text{Aux}=\text{R}-\text{CH}=\text{NH}-\text{R}$ (wiązanie chinoidowe między węglem i rdzeniem),</p> <p>2. $\text{R}-\text{CH}=\text{N}=\text{R}-\text{Aux}$ (wiązanie chinoidowe między azotem i rdzeniem).</p> <p>Grupa II.</p> <p>Azometyny łańcuchowe:</p> $\text{R}-\text{CH}=\text{N}-\text{X}-\text{N}=\text{CH}-\text{R}$ | Tylko barwniki z chromoforem $-\text{CH}=\text{CH}-$ działającym samodzielnie. | Barwniki azowe (wymagają ponadto klasyfikacji obszernej, specjalnej). |

IV. Typ trojfenylometanowy.

Szkielet

G r o m a d y b a r w n i k ó w

Trojfenylometany właściwe

Dwufenylo-
nafylometany

Barwniki ftalofenonowe
3.

$$\begin{array}{c} R \\ | \\ C \\ | \\ O \end{array} \begin{array}{c} CO \\ | \\ O \end{array}$$
 Chromofor

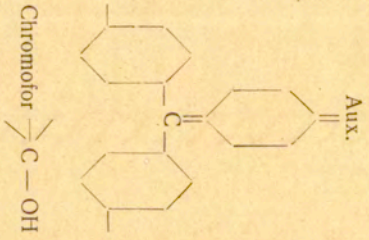
G r u p y

| | | | | | |
|-----------------|------------|-----------------------|------------------|---|---|
| 1. | 2. | 3. | 1. | 2. | 3. |
| Pochodne amido- | P. wodoro- | P. amidowodorotlenowe | Pochodne amidowe | Oksyftalofenony czyli ftaleiny właściwe | Bezwodniki ftalofenonów (niefluoryzujące) |

S z e r e g i

Auksochromy / Znane prawie wyłącznie

| | | | | |
|-----------------------------------|----------------------------|--|---|---|
| 1. | 2. | 3. | 1. | 2. |
| Dwuamidowy np. zieleń malachitowa | Trójamidowy np. rozaniliny | Pochodne złożone np. sulfonowane, dwuazowane i t. d. | Dwuoksy pochodne np. benzauryna | Trójoksy pochodne np. auryny |
| tylko w postaci | tylko w postaci | tylko pochodne dwuamido- | ina oraz ftaleiny homologiczne dwu- i czterowodorotlenowe | Np. galleina jedna z orcy-noftalein, ftalofluoreny, ftalofluoreny |



Chromofor >C-OH

V. Typ fluoranowy.

| Szkielet | Chromofor | G r o m a d y b a r w n i k ó w | | | | |
|------------------------|--|---------------------------------|------------------|--|---|-------------------------|
| | <p>1. $\begin{matrix} R-CO \\ \\ C-O \\ / \end{matrix}$</p> | 1. R I. X I. | 2. R II. X I. | 3. Chromofor $\begin{matrix} C-OH \\ / \end{matrix}$ R III. X I, 3. Fluorony | 4. R: C ₆ H ₅ , X 2. Barwniki akrydynowe Chromofor $\begin{matrix} C-N \\ / \end{matrix}$ | |
| | F l u o r a n y | | | | | |
| | G r u p y | | | | | |
| | Fluorany właściwe | 1. Nafto-fluore-sceiny | 2. Fluora-zeiny | 3. Sulfu-reiny | 4. Tio-fluore-sceiny | 5. Fluoryno-fluoreceiny |
| Szeregi | 1. 2. 3. | R kwasu | R Chro-mofor | 2 3. róż-nież fluoro-for | R II = bezwo-dniki kwasów: 1) bursztyno-wego, 2) pyrowino-wego, 3) winowego, 4) cytrynowe-go, 5) maleino-wego etc. | |
| Pochodne wodorotlenowe | Pochodne amidowe | Pochodne oksyamidowe | albo rodami | albo rodole | Pochodne amidowe | |
| | | | | | Np. pyroniny, acetofluoresceina, rozaminy, (rezoscylobenzetina) etc. | |
| | | | | | Jak i I, lecz z fluoroforem —S— (tiopyronina) | |
| | | | | | Naprz. benzoflawnina, R. | |
| | | | | | Naprz. fosfina | |

X = fluorofor:
 1) -O-, 2) -N-, 3) -S-,
 R = I. Reszta ftalowa.
 II. Reszta kwasów alifatycznych.
 III. H, CH₃, C₆H₅.

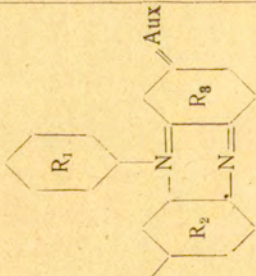
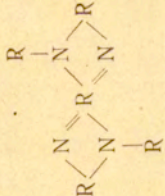
V. Typ fluoranowy (u w a g a).

U w a g a. Zwraca tu uwagę, iż barwniki ftalofenonowe (patrz typ trójfenylometanowy) i fluoranowe zostały wydzielone i zaliczone do odmiennych typów, gdy obecnie wogóle nawet nie wyróżnia się wcale barwników ftalofenonowych i fluoranowych, jako pochodnych ftalofenonu i fluoranu, lecz oznacza je wspólną nazwą ftalein. System ten nie może być uważany ani za dostatecznie dokładny ani też prawidłowy, gdyż niema wcale związku dostatecznie ścisłego między temi dwoma szeregami pochodnych. Przeciwnie, istnieje ogromna różnica, uwydatniająca się we fluorescencji wszystkich pochodnych fluoranowych oraz jej zupełnym braku u pochodnych ftalofenonowych, który posuwa się do tego stopnia, że nawet i bezwodniki ftalofenonów, jak galleina, florogluconoftaleina i jedna z orcynoftalein, mimo analogji budowy z fluoresceinami, również nie floryzują. Analogja ta jest tutaj tylko pozorna, różnice zaś w budowie szkieletów obu rodzajów związków sięgają głębiej, zyskując poparcie przede wszystkim już w tem choćby, iż dotychczas z u p e ł n i e niema przejścia od ftalofenów do fluoranów lub odwrotnie, jak również niema przejścia od prawdziwych trójfenylometanów do fluorescein. Dlatego też typ fluoranowy wyodrębniono od trójfenylometanowego.


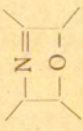
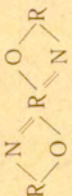
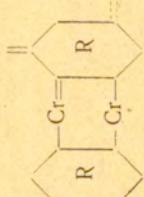
VI. Typ safraninowy (u w a g a).

U w a g a. Mimo pozornej analogji tego typu z fluoranowym, został on wyodrębniony w typ osobny, przede wszystkim dlatego, iż mechanika tworzenia się układu chinoidowego w cząsteczce jest u typu safraninowego inna, niż u fluoranowego. Gdy u typu fluoranowego grupy auksochromowe znajdują się w pozycji para względem chromoforu (może też niekiedy i w pozycji orto), związanego z luźno stojącym rdzeniem aromatycznym, to u safraninowego stosunek ten jest mniej wyraźny, zwłaszcza w świetle modnego obecnie formułowania orto-chinoidowego. Jeżeli zaś przyjąć pod uwagę formułowanie p-chinoidowe, mające wciąż swych zwolenników, wówczas położenie chromoforu i auksochromu jest wręcz przeciwne temu, jakie widzimy u fluoranów. Pod tym względem typ safraninowy różni się też i od antrenoidowego, u którego stosunek ten może być dwojaki: i orto (lecz nie taki jak orto-formułowanie safranin), i para.


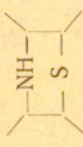
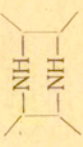
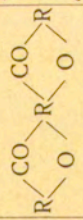
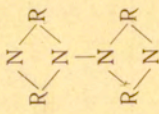
VI. Typ safraninowy.

| Szkielec | Gromady barwników | | |
|--|--|--|--|
|  <p>Chomofor NH</p> <p> R_1 } b-rdzeń benzolowy R_2 } R_3 } n-rdzeń naftalinowy </p> | 1. | | |
| | Safraniny w łaciwie | | |
| | G | r | u p y |
| | 2. | | |
| Safraniny symetryczne | | | Dwusafraniny |
| 1. | | | Związki zbudowane według szematu |
| 2. | | | |
| S z e r e g i | | |  <p>(fluorindyny)</p> |
| 1. | 2. | 3. | |
| Benzosafraniny (R_1 : R_2 : R_9) b | Naftylsafraniny R_1 n (R_2 : R_9) b | Naftosafraniny R_1 b (R_2 : R_9) n (R_1 : R_2 : R_9) n | Auksochromy w rdzeniu benzolowym naftalinowym |
| K | I | a | s y |
| 1 do 4 | 1 do 4 | 1 do 4 | rozinduliny izorozinduliny |
| 1. Aposafraniny czyli pochodne jednoamidowe | | | R_1 b : R_2 b : R_3 n dalszy podział jak u symetrycznych |
| 2. Safraniny | | | |
| 3. Safraniny | | | |
| 4. Safranole | | | |

VII. Typ antrachinonowy albo antrenoidowy.

| S z k i e l e t | G r o m a d y b a r w n i k ó w | | | |
|-----------------|--|--|---|--------------------------------|
| | 2. | | | |
| | 1. | | | |
| | Barwniki antrachinonowe Cr =  | Barwniki oksazynowe Cr =  | | |
| | G r u p y | | | |
| | 1. | 2. | 3. | 4. |
| | Antrachinony właściwe albo syme- tryczne | Antrachinony niesyme- tryczne | Wieloan- trachino- ny | Antrachi- nonopiry- dony |
| | Oksazyny symetryczne | | | |
| | O. niesyme- tryczne | | | |
| | Dwuokszazyny | | | |
| | S z e r e g i | | | |
| | 1. | 2. | S z e r e g i | |
| | Oksyan- trachinony | Naftacen- chiny | 1. | 2. |
| | wła- ściwe | chod. | Benzo- ksa- zyny | Naftokszazyny |
| | | | Rb : Rb | Rn : Rn |
| | | | K l a s y | |
| | | | 1. Pocho- dne amidowe | 1. Pocho- dne amidowe |
| | | | 2. P. wodo- rotle- nowe | 2. P. oxyami- dowe |
| | | | 3. P. oxyami- dowe | |
| | | | Związki o chromoforze podwójnym | |
| | | |  | |
| |  | $Cr=CO, CH_2, NH,$ | | |
| | | $N-, -O-, -S-$ | | |
| | | Rb=rdzeń benzolo- wy. | | |
| | | Rn=rdzeń naftali- nowy | | |

Typ antrenoidowy (ciąg dalszy).

| G r o m a d y b a r w n i i k ó w | |
|---|--|
| 3. | <p>Ksantony Cr = </p> |
| 4. | <p>Tiazyny Cr = </p> |
| 5. | <p>Fenazyny Cr = </p> |
| G r u p y p y | |
| 1. | 2. |
| Ksantony | Wieloksantony |
| 1. Oksyksantony (euksanton, gen-tizema i t. d.). | Związki o budowie  |
| 2. Amidoksantony. | |
| 3. Ksantony szeregu naftalinowego, chinolinowego i t. d. | |
| 1. | 2. |
| Tiazyny symetryczne Benzotiazyny Rb : Rb | Tiazyny niesymetryczne Benzotiazyny Rb : Rn |
| S z e r e g i | |
| 1. Pochodne amidowe, | Pochodne oksyamidowe |
| 2. Pochodne wodorotlenowe i t. d. | |
| Fenazyny symetryczne | Fenazyny niesymetryczne |
| S z e r e g i | |
| 1. Fenazyny właściwe Rb : Rb | 2. Dwunafazyzny Rn : Rn |
| Eurodyny i t. d. | Pochodne wodorotlenowe (eurodole) |
| Grupa 3. | |
| Azyzny podwójne  | |

Typ antrenoidowy (ciąg dalszy).

| Budowa | G r o m a d y b a r w n i k ó w | | | | | | | | | | |
|--------|---------------------------------|--------------------------------|--|---|----|--|----|---|----|--|----|
| | 6. | | | | | | | | | | |
| | Barwniki wielochromoforowe | | | | | | | | | | |
| | G r u p y | | | | | | | | | | |
| I. | | 1. | 2 | 3. | | | | | | | |
| II. | | 1. | Antrachinoazyny albo Indantony X=NH, Y=NH | Barwniki antrachinosiarkowe | | | | | | | |
| III. | | S | z | e | | | | | | | |
| IV. | | 1. | 2. | 3. | | | | | | | |
| | Jedno- akrydony budowa I. | Dwu- akrydony budowa II. | 3. | Antrachi- nonotiazi- ksantony budowa I | 1. | Antrachi- nonotiazi- dowa I X=S, Y=NH. | 2. | Tiazoloan- trachino- ny i po- krewne, budowa podobna do III | 3. | Tiantreno- antrachi- nony budowa II X=S, Y=S. | 4. |

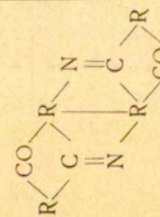
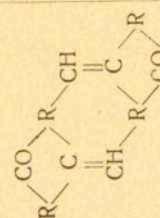
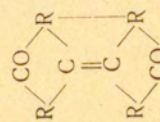
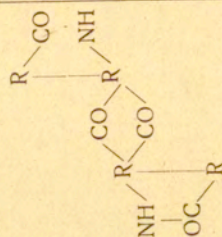
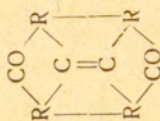
Typ antrenidowy (koniec).

G r o m a d y b a r w n i k ó w

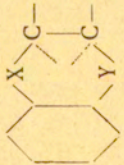
7.

Barwniki wielochromoforowe o rdzeniach skondensowanych

| G | | r | u | p | y | |
|--------------------|-----------------------|------------|-------------|--------------|----------------|----|
| 1. | | 2. | 3. | 4. | 5. | 6. |
| Benzantrony | Flawantrony | Pyrantrony | Heliantrony | Fenantridony | Naftodiantrony | |
| S z e r e g i | | | | | | |
| 1. | 2. | | | | | |
| Dwubenzantrony | Benzantrono-chinoliny | | | | | |
| 1. Violantrony, | | | | | | |
| 2. Izowiolantrony. | | | | | | |


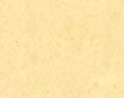


VIII. Typ chromonowy.

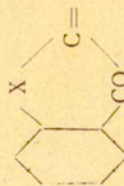
| S z k i e l e t | G r o m a d y b a r w n i k ó w | | | | |
|---|---------------------------------|--|----------------------------------|--|------------------------------------|
| 1. | | | | | |
| F l a w o n y | | | | | |
|  <p data-bbox="540 1230 567 1393">X = O, N, CO.</p> <p data-bbox="598 1230 625 1393">Y = CO, CH=,</p> <p data-bbox="656 1230 683 1393">-C-; N.</p> | 1. Flawony X = O, Y = CO | 2. . Benzopyranole X = O, Y = C= | 3. Kumaryny X = O, Y = CH- | 4. Flawindogenidy X = O, Y = CH= | 5. Brazylina i hematoksylina |
| <p data-bbox="737 1205 764 1445">Rb = rdzeń benzolowy,</p> <p data-bbox="795 1198 822 1445">Rn = rdzeń naftalinowy.</p> | | | | | |

| G r o m a d y b a r w n i k ó w | | | |
|--|--|--|---|
| 2. | | 4. | |
| Chinoksaliny | X = CN Y = N | Chinoliny | X = CH Y = N |
| Chinoksaliny | | Chromoindygoidy | |
| X = CO Y = CO | | | |
| G r u p y | | | |
| 1. | 2. | 3. | 4. |
| Benzochino- ksaliny | Naftochino- ksaliny | Chinoksaliny azoniowe | Cyklochino- ksaliny |
| $\begin{array}{c} \text{N}=\text{C}- \\ \\ \text{Rb} \diagdown \quad \diagup \text{N}=\text{C}- \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{N}=\text{C}- \\ \\ \text{Rn} \diagdown \quad \diagup \text{N}=\text{C}- \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{N}=\text{C}- \\ \\ \text{R} \diagdown \quad \diagup \text{N}=\text{C}- \\ \diagup \quad \diagdown \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{N}=\text{C}-\text{R}- \\ \\ \text{R} \diagdown \quad \diagup \text{N}=\text{C}-\text{R}- \end{array}$ |
| | | Barwniki chinolinowe | |
| | | 1. Pojedyncze Z = CH | 2. Podwójne łańcuchowe |
| | | | 3. Podwójne indygowate (karbindygo) |
| | | | $\begin{array}{c} \text{CO}-\text{C}=\ \\ \\ \text{R} \diagdown \quad \diagup \text{CO}-\text{Z} \end{array}$ |

IX. Typ indygowy.

| | | | | | | |
|----------|--|-------------------|--|--|------------------------------------|--|
| Szkielec | G r o m a d y b a r w n i k ó w | | | | | |
| | I. | | | | | |
| | I n d o g e n i d y | | | | | |
| | I n d y g o i d y | | | | | |
| | G r u p y | | | | | |
| | I. | | 2. | | 2. | |
| | Indogenidy pojedyncze I R— | | Indogenidy podwójne R—Ar—R | | Niesymetryczne X = CO, NH, S | |
| | S z e r e g i | | | | | |
| | 1. | 2. | 3. | 4. | 1. | 2. |
| | Indandiony X = CO | Kumarany X = O | Indoksyloce X = NH (Np. indygo alizarynowe). | Tiondoksyloce X = S (Np. szkarłat Ciba, szkarłat tioindygowy 2 G). | Łańcuch normalny R—Ar—R | Budowa trójfenylotanowa R—CH—R Ar |
| | Związki o budowie | | | | | |
| |  | | | | | |
| | <p>U w a g a: Za spokrewnione z barwnikami typu indygowego uważać można barwniki tiazolowe o chromoforze</p>  | | | | | |

R =



X = CO, O, NH, S,
Se, Te.

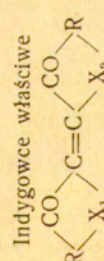
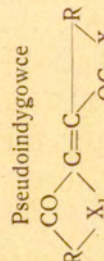
Typ indygowy (koniec).

G r o m a d y b a r w n i k ó w

3.

B a r w n i k i I n d y g o w e

G r u p y

| | | | | | | | |
|----|---|----|---|----|----------------------------------|----|-------------------------------|
| 1. | Indygowne właściwe | 3. | Pseudoindygowne | 4. | Indygowne szeregu naftalino-wego | 5. | Barwniki o budowie zmienionej |
| |  | |  | | | | |

S z e r e g i

| | | | | | | | | | |
|----|----------------------------|----|----------------|----|----------------------------|----|----------------|----|-------------|
| 1. | Symetryczne $X_1 = X_2$ | 2. | Niesymetryczne | 1. | Symetryczne $X_1 = X_2$ | 2. | Niesymetryczne | 1. | Symetryczne |
|----|----------------------------|----|----------------|----|----------------------------|----|----------------|----|-------------|

K l a s y

| | | | | | | |
|--------------------------------|----------|--------------------|--------------------------|---------------|----------------------------|----------------------------|
| 1. Indygo. | $X = NH$ | Tioindoloizoindygo | 1. Indyru-bina | Indotiorubina | 1. β -naftoin-dygo. | Na-prz. |
| 2. Tioindygo. | $X = S$ | (fiolet Ciba) | 1. Izoindygo | $X_1 = NH$ | 2. Tioindygo naftalino-we. | Żółcień in-dygo-wa (Ciba). |
| 3. Selenoindygo | $X = Se$ | | 2. Tioizoin-dygo i t. d. | $X_2 = S$ | | |
| 4. Oksoindygo (indygo tlenowe) | $X = O$ | | | | | |

M. Dominikiewicz:

Zur Eintheilung der organischen Farbstoffe.

Angemeldet am 7.III. 1918.

Vorgelegt von St. J. Thugutt.

Die chemische Theorie der Farbe, von Bernthsen und Friedländer gegründet, und durch Hantzsch und seine Schule genügend entwickelt, erklärt das Auftreten der Farbe bei organischen Farbstoffen durch Konstitutionsänderung, als Folge von Desmotropischen Eigenschaften des Moleküls. Sie gestattet die Ursache der Farbenscheinungen bei diesen Farbstoffen einheitlich zu erklären. Der Farbenunterschied zwischen organischen Farbstoffen und farbigen Kohlenwasserstoffen, streng genommen, beruht auf diesen besonderen Eigenschaften, die den Benzolkern — den elementaren Bestandtheil aller Farbstoffe — in seinen farbstoffbildenden Eigenschaften von aliphatischen Verbindungen unterscheiden lassen. Neben den Doppelbindungen, die in vielen Fällen den Einfluss auf die Farbenscheinung ausüben, wird auch die innigere Bindung (sog. „Annelierung“) der einzelnen Komplexe berücksichtigt. Man kann annehmen, dass in solchen Fällen auch die Hemmung der freien Rotation einzelner Komplexe bei besonderen Punkten des Methan- oder Aethylenkohlenstoffs zu Tage tritt. Die Hemmung kann nicht nur durch Doppel- sondern auch durch andere Bindungen, wie z. B. Fluorbindung bei farbigen Fluorderivaten, verursacht werden (z. B. Phenolphthalein ist farblos, Fluoreszein — orange gefärbt). Das Entstehen der chinoiden Bindung bei allen Farbstoffgruppen kann auch als Beispiel der Doppelbindung betrachtet werden.

Diese Erscheinung ist durch die tautomere Umlagerung des farblosen Moleküls in die gefärbte Verbindung hervorgerufen, und wird durch Anwesenheit von chromophoren und auxochro-

men Gruppen bedingt. Da diese Gruppen immer N, O und seltener auch S enthalten, so sind wir in der That nicht so fern von der früheren Auffassung, die die Farbigkeit nur den N-, O- und S- haltigen Verbindungen zuschreiben. Für organische Farbstoffe muss diese Regel als massgebend angenommen werden. Die Ursache des obigen Verhaltens der Chromophore und Auxochrome ist den Eigenschaften des N-Atoms ($N^{III} \rightleftharpoons N^V$) sowie in besonderer Beweglichkeit der O- und H-Atome zu suchen, worauf die allgemeinen Tautomerieerscheinungen zeigen. Die Chromophore und Auxochrome können ihre Wirkung nur dann entfalten wenn die Konstitutionsbedingungen des Skellets des Moleküls überhaupt darauf gestatten. Für die organische Farbstoffe äussern sich diese Bedingungen im folgenden: a) das Vorhandensein des Benzol — resp. arom. Kernes, b) Bindungsart zwischen einzelnen Kernen oder Komplexen, c) Substitutionsart der Kerne durch einzelne Atome oder Gruppen. Diese Bedingungen müssen bei der Eintheilung der organ. Farbstoffe mehr als bis jetzt berücksichtigt werden. Das heutige Eintheilungsprinzip (Noelting, Nietzki, v. Kostanecki) stützt sich auf die Art und Zahl der chromophoren Gruppen. Doch entscheiden die Chromophore nicht über farbige Eigenschaften der Verbindung und sehr oft liefern auch die scheinbar echte Chromogene keine Farbstoffe.

Die Auxochrome befinden sich im engen Zusammenhange mit den Chromophoren und ihre Stellung im Kerne ist streng begrenzt (orto- und para-Stellung zum Chromophor). Anderenfalls entstehen keine Farbstoffe. Diese Verhältnisse äussern sich sehr klar bei Phtaleinen, Triphenylmethan-, Azo- sowie anderen Farbstoffgruppen. Die Metastellung entspricht nicht den Bedingungen der Tautomerisation. Chromophore und Auxochrome können nur dann ihre Wirkungen entfalten, falls in dem Bau des Moleküls dazu günstige Bedingungen existieren. Es ist zu schliessen, dass die prinzipielle Bedingung für das Entstehen der

Farbstoffe weder Chromophor noch Auxochrom, sondern nur die allgemeine Konstitution des Mutterskellets der Verbindung sein muss. Aus diesem Standpunkte ist es vollständig egal, welche Art des Chromophors sich in dem Molekül befindet. Es ist nur die Stelle wichtig, in welche das Chromophor eingeführt werden kann um seine Wirkung ausüben zu können. Wenn z. B. das Kohlenstoffchromophor bei Diphenylmethanfarbstoffen durch Stickstoffchromophor ersetzt wird, so entstehen Chinonimide; der Ersatz des einen oder beider CO-Chromophore im Anthrachinonmolekül durch O, S, NH führt zu Xanthon —, Tioxanthon —, Akridin —, Phenazin —, Phenoxazin — und Phenthiazinfarbstoffen. Die NH — Gruppe kann bei Indigo durch S, O, Se ersetzt werden.

Noch einen weniger entscheidenden Einfluss als die Art des Chromophors üben auf die Erscheinung der Farbe die Auxochrome aus. Ihre Rolle ist wichtig, sie beschränkt sich aber fast ausschliesslich zum Entfalten der Wirkung nur da, wo die Konstitutionsbindungen des Skeletts darauf gestatten. Ausserdem ist das Resultat dieser Wirkung auf das Skelett unabhängig von der Art des Auxochroms.

Das auf obigem Grunde entwickelte Eintheilungssystem der organ. Farbstoffe ist in tabellarischer Form angegeben. Es unterscheidet folgende Haupttypen: 1) der monokernige oder chinostatische Typus, 2) der Diphenylmethantypus, 3) der Azotypus, 4) der Triphenylmethantypus, 5) der Fluorantypus, 6) der Safranintypus, 7) der Anthrachinon — oder Anthrenoidtypus, 8) der Chromontypus, 9) der Indigotypus, schliesslich zwei in den Tabellen nicht aufgenommene Typen: 9) Schwefelfarbstoffe und 10) Farbstoffe von unbekannter Konstitution.

4. M. Fordoński i K. Jabłczyński:

Szybkość tworzenia się osadów: IV. Ścinanie się kwasu krzemowego.

Komunikat zgłoszony dn. 2 Stycznia 1918 r.

Przedstawił St. J. Thugutt.

1. Zarys historyczny. Już w r. 1826 Karsten¹⁾ spostrzegł, iż krzemionka nie strąca się, jeżeli roztwór szkła wodnego wleje się do nadmiaru jakiegoś kwasu np. solnego; nawet kwas węglowy może powstrzymać strącanie się krzemionki, skoro temperaturę utrzymywać będziemy możliwie nisko. Karsten wyjaśniał to, przyjmując, że kwas krzemowy rozpuszcza się w innych kwasach na związki chemiczne; trudność, której zresztą nie umiał wytłómaczyć, sprawiał mu fakt, iż raz wydzielona krzemionka nie rozpuszcza się już w kwasach. Badacz też również zauważył powolne ścinanie się zobojętnionych roztworów szkła wodnego; lecz i tego faktu nie zdołał wyjaśnić.

Bardzo ciekawe doświadczenia wykonał Fremy²⁾; rozkładał on wodą dwusiarczek krzemu; otrzymywał roztwór kwasu krzemowego, pozostający bez zmiany przez całe miesiące, o ile był bardzo rozcieńczony; podczas zaś gotowania, stężania lub zobojętniania zawartego w cieczy siarkowodoru, ścinał się na galaretę. Wydaje się nam, że czynnikiem, utrzymującym kwas krzemowy w roztworze był siarkowodór, który jako słaby kwas mógł wpływać jedynie na roztwory bardzo rozcieńczone w sposób podobny, jak inne kwasy; gotowanie, zagęszczanie lub zobojętnianie usuwało siarkowodór i powodowało ścinanie się płynu.

Sprawą tą szczegółowo zajął się Graham³⁾; poddawał on dializie płyn ze zmieszania roztworu szkła wodnego z nadmiarem kwasu solnego; przez przeponę przechodziły NaCl i HCl

¹⁾ Ann. d. Physik 6, 351 (1826).

²⁾ Ann. Chim. Phys. (3) 38, 312 (1853).

³⁾ Ann. chim. 121, 1 (1862) i 123, 529 (1864).

i trochę kwasu krzemowego (6—7% całej jego ilości); po kilku dniach plyn w dializatorze nie dawał reakcji na chlor, lecz miał odczyn kwaśny; nie okazał się jednak trwałym: po pewnym czasie ścinał się; przejście to następowało dość szybko po dodaniu nawet 0,01% węglańu alkajłów; natomiast kwasy utrwały plyn; sole zaś obojętne, alkohol, cukier były bez wpływu. Te doświadczenia doprowadziły Graham'a do wyjaśnień całkiem nowoczesnych, że plyn powyższy jest roztworem koloidalnym, zawierającym kwas krzemowy w postaci drobnych ziaren, które, łącząc się w ziarna większe, powodują stopniowe gęstnienie płynu i wreszcie ścinanie się w galarete. Cały ten proces, według tegoż autora, przebiega samorzutnie i może być przyśpieszony lub opóźniony przez pewne substancje, np. kwasy, które należy więc uważać za katalizatory, nie wchodzące z kwasem krzemowym w żaden związek chemiczny.

Ścisłe pomiary nad szybkością ścinania się kwasu krzemowego przeprowadził dopiero W. Flemming¹⁾ na propozycję W. Ostwald'a; badał mianowicie czas, kiedy plyn po zlanii roztworów szkła wodnego i kwasu dochodził do pewnej gęstości. Autor wyprowadza wniosek, że zarówno jon H', jak i jon OH', działają jako katalizatory, co już przyjmował Graham; przyczem jon H' w małym nadmiarze działa zwalniająco, w większym przyśpieszająco na szybkość ścinania się; zaś jon OH' wpływa odwrotnie w miarę wzrostu stężenia: najpierw przyśpiesza, później zwalnia tę szybkość.

Do podobnych wyników doświadczalnych, co Flemming, doszedł Garrett²⁾, mierząc stopień ciekłości roztworu z pomocą wahadła krążkowego oraz badając szybkość wypływu cieczy. Gęstość płynu wzrastała z czasem, co oznacza, że roztwór stopniowo przechodzi w stan galarety.

Na innej podstawie stanął Jordis³⁾, by wytlómaczyć wpływ kwasu i zasady na szybkość ścinania się roztworu kwasu krzemowego; autor ten utrzymuje, iż w roztworze muszą być zawsze obecne choćby minimalne ilości wolnego jakiegoś kwasu lub zasady i że zmniejszenie się tej ilości prowadzi do ścięcia

¹⁾ Zeit. phys. Ch. **41**, 427 (1902).

²⁾ Phil. Mag. (6) **6**, 376 (1903).

³⁾ Z. anorg. Ch. **44**, 200 (1905). Z. f. Elektr. **8**, 678.

się cieczy; to też Jordis twierdzi, iż wogóle nie można otrzymać czystego kwasu krzemowego w stanie koloidalnym; utrwalanie zaś według niego polegać ma na procesie chemicznym, t. j. na łączeniu się kwasu krzemowego z kwasami i zasadami na związki, przeszkadzające ścinaniu się. Połączenia tegoż kwasu np. z HCl są, według Jordis'a, bardzo złożone.

2. **Założenia teoretyczne.** Wyraz „kataliza“, wprowadzony przez Flemming'a dla wyjaśnienia wpływu jonów H' i OH' na szybkość ścinania się kwasu krzemowego, niczego nie wyjaśnia, ani nie posuwa sprawy naprzód, a nawet wydaje się wątpliwem, czy wyraz ten daje się tu zastosować.

O wiele wyraźniejsze jest tłumaczenie procesu, podane przez Jordis'a; podobnie jak OH', rozpuszczając kwas krzemowy, zwalnia szybkość ścinania się jego, tak też miałyby działać i jony H; ale to rozumowanie stoi w pewnej sprzeczności z doświadczeniami. Otóż Flemming¹⁾ znalazł, że nadmiar 0,15 norm NaOH zwiększa czas ścinania się z 5 do 10 minut, gdy o połowę już mniejszy nadmiar kwasu solnego zwiększa ten czas do 30,000 minut; a więc kwas krzemowy tysiąc razy byłby łatwiej rozpuszczalny w HCl, niż w NaOH, co przeczy rzeczywistości.

Żadne z dotychczasowych wyjaśnień nie obejmuje całości faktów i żadne z nich nie jest słuszne. Niedawno, jeden z nas²⁾, postawił ogólną teorię tworzenia się osadów. Zaliczając ścinanie się roztworu kwasu krzemowego do tejże kategorii zjawisk, możemy wymienioną teorię zastosować do naszego przypadku w sposób, jak następuje. W pierwszej chwili po dodaniu kwasu np. solnego powstaje roztwór właściwy kwasu krzemowego, jakkolwiek bardzo przesycony; momentalnie tworzą się w płynie ziarna rozmaitej wielkości tegoż kwasu i stan przesyconia zostaje zniesiony; teraz ziarna grubsze zaczynają stopniowo rosnąć wskutek dyfuzji kwasu krzemowego od ziarek drobniejszych; ciecz wciąż gęstnieje i wreszcie ścina się na żel. Zjawisko powyższe jest więc zupełnie analogiczne do strącania się AgCl,

¹⁾ loc. cit.

²⁾ K. Jabłczyński: „Szybkość tworzenia się osadów.“ (Część teoretyczna), p. Spraw. Tow. Nauk. Warsz. X, 166 (1917).

AgBr, AgJ¹⁾); wspólnym ich rysem jest dyfuzja, czy to kwasu krzemowego, czy też chlorku, bromku lub jodku srebra od ziaren drobniejszych do grubszych; różnica polega na powstawaniu w jednym przypadku osadu zbitego, w drugim wodnistego. Budowa galarety jest tu dla nas rzeczą drugorzędną. i

Z powyższego punktu widzenia można wyprowadzić konsekwencje, dające się sprawdzić na drodze doświadczalnej.

A więc przedewszystkiem, nadmiar jonów H⁺, obniżając jonizację kwasu krzemowego, zmniejszy szybkość dyfuzji tegoż kwasu, co w myśl punktu B, a rozprawy teoretycznej²⁾ spowoduje powolniejsze ścinanie się roztworu. Będzie to przypadek analogiczny do działania nadmiaru jonów Ag⁺ wzgl. Cl⁻ na szybkość strącania się AgCl³⁾.

O ileby kwas krzemowy wchodził w reakcję chemiczną z dodawanym kwasem i tworzył z nim związki złożone, rozpadające się pod wpływem wody, to w myśl punktu B, C, szybkość ścinania się roztworu winna wzrastać, tak samo jak skutek powstawania związku złożonego, np. KCl.AgCl chlorek srebra strąca się prędzej.

Przez złączenie obu powyższych przyczyn czas ścinania się powinien z początku wzrastać, dochodzić do najwyższosci i następnie spadać w miarę, jak powiększa się nadmiar kwasu. Byłaby to linja całkiem podobna do linji strącania się AgCl, AgBr, AgJ.

Jeśliby dodawany kwas nie wchodził w związek chemiczny z kwasem krzemowym, a tylko wpływał przez swe jony H⁺, linja nie powinna dawać najwyższosci, lecz tylko dążyć asymptotycznie do położenia poziomego (według punktu B, a w części teoretycznej).

Kwasy bardziej zjonizowane powinny w tych samych stężeniach silniej obniżać szybkość krzepnięcia roztworu, niż kwasy słabsze; lecz nie można oczekiwać prostej proporcjonalno-

¹⁾ K. Jabłczyński i J. Lisiecki: „II. Szybkość tworzenia się osadów: sole srebrowe“, p. Spraw. Tow. Nauk. Warsz. X, 122 (1917).

²⁾ Loc. cit.

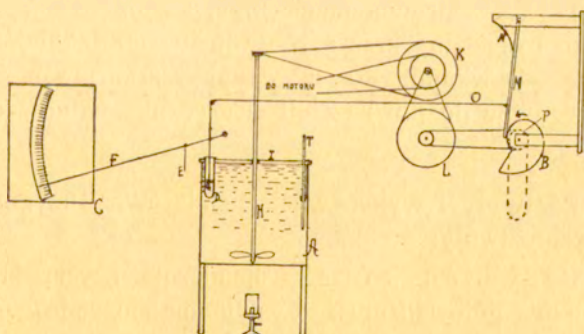
³⁾ Loc. cit.

ści między tą szybkością i stężeniem jonów H^+ , tu bowiem wchodzi w grę prawa działania mas.

Wreszcie, wpływ jonu OH^- na szybkość ścinania się powinien być o wiele mniejszy, niż jonu H^+ ; jon bowiem OH^- nie wpływa, jak H^+ , na stopień jonizacji kwasu krzemowego; a jedynie, rozpuszczając część tego kwasu, zmniejsza ilość jego ziaren w cieczy i stąd obniża (na zasadzie punktu B, b) ogólną szybkość.

Są to wnioski, które przez doświadczenia albo zostaną potwierdzone albo obalone, a z niemi i sam pogląd na zjawisko krzepnięcia kwasu krzemowego. Niektóre z pomiarów znane są już w literaturze; nie mają jednak potrzebnej [nam tu rozciągłości; musieliśmy je więc powtórzyć.

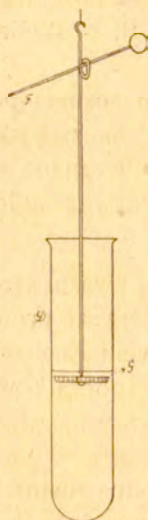
3. **Przyrząd.** Do pomiaru czasu ścinania się kwasu krzemowego próbowaliśmy kilku różnych sposobów. Pierwsze próby orientacyjne wykonaliśmy w epruwetkach, co pewien czas odwracanych. Do badań dokładniejszych używaliśmy początkowo metody powolnego wprowadzania pęcherzyków powietrza; przekonaliśmy się jednak, że wskutek tworzenia się kanałów w galarecie jest ona za mało dokładna. Uznaliśmy za najodpowiedniejsze skorzystać z oporu galarety względem spadającego ciała, budując aparacik najpierw z kulką szklaną, zawieszoną na nitce,



Rys. 1.

następnie zaś z dziurkowaną płytką porcelanową. Po drobnych zmianach i automatyzacji ruchu płytki nadaliśmy przyrządowi następującą formę ostateczną.

W termostacie *A* (rys. 1) znajduje się epruwetka *D*, umieszczona w listwie *I*. Wymiary epruwetki są: średnica wewnętrzna 23,7 mm., wysokość 106 mm.; do niej wlewamy ciecz badaną. W epruwetce (rys. 2) porusza się dziurkowana płytka porcelanowa *G* (jak do tygli Gooch'a), którą umocowaliśmy



Rys. 2.

na drucie miedzianym długości 15 cm.; średnica płytki 20,5 mm., a całkowity ciężar wraz z drutem — 5,0155 g. Przez nadanie płytce tak znacznego ciężaru usunęliśmy wpływ drobnych wahań w gęstości galarety, zwiększając w ten sposób dokładność wyników. Czas ścinania się roztworu oznaczał okres od chwili zlania płynów, aż do chwili, kiedy płytka zatrzymywała się w swym ruchu spadającym; by tę chwilę uchwycić, przez uszko w powyższym drucie miedzianym przesunęliśmy krótszy koniec strzałki *F*, mającej punkt oparcia w *E* i obciążonej dla równowagi kulkę parafinową; na skali doskonale spostrzegano się stopniowe zmniejszenie się szybkości biegu strzałki i wreszcie zatrzymanie się jej. Aby zaś krążek spadał możliwie powoli, zaś podnosił się szybko, zastosowaliśmy mimośród *B*, po którym poruszała się deszczułka *M*,

złączona nitką z drutem miedzianym i zaopatrzona w sprężynę *N*; okres opadania krążka wynosił 40—50 sekund, zaś podnoszenia 4 — 7 sekund; krążek w najwyższym swym położeniu dochodził jedynie do powierzchni cieczy, nie podnosząc się ponad nią.

4. **Roztwory i wykonywanie pomiarów.** Przygotowaliśmy następujące roztwory:

a) Krzemian sodu. Chemicznie czystą krzemionkę Kahlbaum'a gotowaliśmy z czystym ługiem sodowym; roztwór po odsączeniu pozostawiony był w spokoju na przeciąg kilku miesięcy; wydzielił się osad w postaci drobnych łusek krystalicznych. Takie odstawanie się roztworu krzemianu sodu uważamy za bardzo korzystne, gdyż usuwa się przez to resztki koloidalne rozpuszczonej krzemionki.

Roztwór powyższy zawierał w 10 cm³:

0,3059 g. SiO₂

0,3075 g „ , przeciętnie 0,3067 g. SiO₂;

okazał się więc na zawartość H₂SiO₃ 1,0172 normalnym. Mia-
reczkowano go kwasem solnym wobec oranżu metylowego; stąd
otrzymaliśmy zawartość NaOH (wolnego i w krzemianach) =
0,9704 norm.; płyn zawiera więcej krzemionki, niż jej potrzeba
do utworzenia Na₂SiO₃; musi więc mieć i wielokrzemiany.

b) Kwas solny. Ponieważ chodziło nam o dokładne
zbadanie linii w pobliżu punktu zobojętniania, kwas solny był
nieco mocniejszy, mianowicie 0,9733 norm., w porównaniu z za-
wartością 0,9704 norm. NaOH w krzemianie sodowym; do stę-
żeń słabszych braliśmy po 50 cm³ tegoż kwasu i dodawaliśmy
po 0,3, 0,5, 1,00 i t. d. aż do 10 cm³ wody (p. tablica I).

Pozatem przygotowaliśmy 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 i 8 normal-
ny HCl.

c) Kwas octowy mieliśmy w stężeniach 0,9733 norm.,
jak kwas solny, oraz 1, 2, 5 i 10 norm.

d) Kwas mleczny Merck'a „puriss.“ gotowano z wo-
dą w ciągu sześciu godzin, w celu uwodnienia zawartego w nim
zawsze laktydu, dodano tymolu i ustawiono, jak poprzednie
kwasy, na normalność 0,9733; pozatem przygotowano 1 i 2 norm.
kwas mleczny.

Doświadczenia wykonywaliśmy jak następuje. 10 cm³ roz-
tworu krzemianu sodu (a) wlewaliśmy do epruwetki *D*, zaś
10 cm³ *x*-normalnego kwasu do miseczki porcelanowej, wew-
nątrz parafinowej i umieszczonej w tymże termostacie. W pew-
nej oznaczonej chwili kwas z miseczki szybkim rzutem wlewało
się do epruwetki i wstrząsało; cała ta czynność trwała 4—6 se-
kund. Zakładano krążek porcelanowy i łączono go z deszczuł-
ką *M*; wreszcie notowano chwilę zatrzymywania się skazówki.
By niepotrzebnie nie rozbijać galarety, wykonywano najpierw dla
każdego punktu kilka pomiarów orientacyjnych; w następnych
2—3 pomiarach dokładnych krążek puszczano w ruch dopiero
wtedy, kiedy okres ścinania się miał się już ku końcowi. Po skoń-
czonym doświadczeniu badaliśmy odczyn galarety oranżem me-
tylowym i fenoltaleiną.

O ile okres ścinania się jest niewielki, np. kilka lub kilkadzie-
siąt minut, pomiary wypadają bardzo zgodne (tablica 1); dla dłuż-

szych okresów czasu (tablica II) uchwycenie chwili końcowej jest sprawą trudną, gdyż galareta raz rozbita nie łatwo z powrotem gęstnieje; tu więc próbowaliśmy, czy krążek się zatrzymuje, opuszczając co pewien czas zaledwie o kilka milimetrów.

Temperatura we wszystkich pomiarach wynosiła 25° C.

5. **Pomiary z kwasem solnym.** Prowadził je już Fleming¹⁾; dla naszych celów brak u niego całego szeregu punktów np. ze stężeniami wysokimi. Doświadczenia wykonywaliśmy, jak to opisano wyżej. Wyniki doświadczeń podajemy w tablicy I; w rubryce pierwszej podajemy kolejny № doświadczenia; w drugiej—*x*-normalność kwasu, użytego do rozkładu krzemianu; w trzeciej — czas trwania *t* w minutach doświadczeń oddzielnych i z nich przeciętną; wreszcie w czwartej — odczyn galarety względem oranżu metylowego i fenolfaleiny.

TABLICA I.

| № | X-norm. HCl. | <i>t</i> —czas trwania w minutach | | | Odczyn galarety względem | |
|----|-----------------|-----------------------------------|-------|------------|--------------------------|-------------------|
| | | 1. | 2. | przeciętna | oranżu metyl. | fenolfaleiny |
| 1 | 0,846 | 10,33 | 10,25 | 10,29 | barwa żółta | barwa czerwona |
| 2 | 0,885 | 3,58 | 3,66 | 3,62 | " | " |
| 3 | 0,918 | 1,75 | 1,75 | 1,75 | " | barwa różowa |
| 4 | 0,927 | 1,66 | 1,58 | 1,62 | " | <i>na granicy</i> |
| 5 | 0,931 | 1,75 | 1,70 | 1,72 | " | bez barwy |
| 6 | 9,945 | 3,16 | 3,25 | 3,20 | " | " |
| 7 | 0,954 | 7,75 | 7,66 | 7,71 | " | " |
| 8 | 0,956 | 9,66 | 10,00 | 9,83 | " | " |
| 9 | 0,958 | 11,66 | 11,75 | 11,70 | " | " |
| 10 | 0,962 | 19,5 | 21,0 | 20,25 | " | " |
| 11 | 0,964 | 32,75 | 37,0 | 34,87 | " | " |
| 12 | 0,968 | 83,7 | 96,5 | 90,1 | " | " |
| 13 | 0,970 | 186 | 236 | 211 | <i>na granicy</i> | " |
| 14 | 0,973 | 9240 | 12240 | 10740 | barwa czerwona | " |

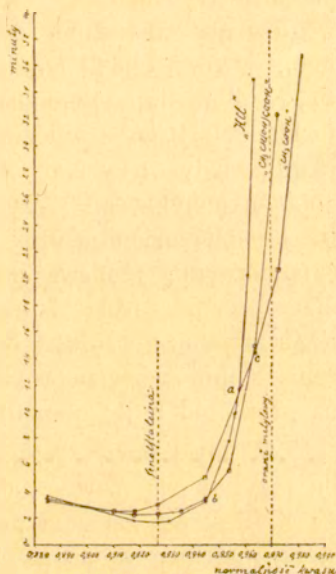
¹⁾ Loc. cit.

Wyniki przedstawione są graficznie na rysunku 3 „HCl”. Widzimy w rubryce ostatniej tablicy powyższej, iż punkt przejścia barwy jest inny dla oranżu metylowego (№ 13), a inny dla fenolftaleiny (№ 4). Musimy wpięrow rozstrzygnąć pytanie, gdzie leży punkt zobojętnienia krzemianu sodu czyli punkt, w którym cały kwas krzemowy zostaje akurat uwolniony przez HCl.

Flemming¹⁾ przyjął zmianę barwy „oranżu” za ów punkt; stąd wyprowadza wniosek, że w galaretkach z mniejszą zawartością kwasu solnego muszą być wolne jony OH', a dalej jeszcze, iż „jony OH' początkowo przyspieszają szybkość ścinania się kwasu krzemowego” (czyli w naszych doświadczeniach od № 13 aż do № 4). Wnioski te Flemming'a są absolutnie niesłuszne, autor bowiem nie badał odczynu galarety względem fenolftaleiny, jednego z najczulszych odczynników na jony OH'.

Dla nas sprawa ta przedstawia się inaczej.

Na rys. 3 w punkcie zmiany barwy oranżu (№ 13) umieściliśmy linię pionową; na prawo od niej galarety muszą zawierać bezsprzecznie wolne jony H'. Podobnież i w punkcie zmiany barwy fenolftaleiny (№ 4) przeprowadziliśmy linię pionową, od której na lewo wszystkie galarety zawierają bezsprzecznie wolne jony OH'. Pomiędzy temi obiema linjami stężenia H' i OH' są znikomo małe i leżą poniżej wrażliwości zarówno jednego, jak i drugiego wskaźnika. Przyczyną jest wytwarzanie się NaHCO₃; wiadomo bowiem, że NaHCO₃ wobec kwasu węglowego nie działa na fenolftaleinę, a także, iż kwas węglowy wobec NaHCO₃ nie zmienia barwy oranżu metylowego²⁾.



Rys. 3.

¹⁾ Loc. cit.

²⁾ Obszerniej p. F. W. Küster. Zeit. anorg. Ch. 13, 127 (1896).

Zwiększając stopniowo stężenie kwasu solnego przebiegamy więc następujące okresy. Najpierw zobojętniają się jony OH' , aż do chwili, kiedy krzemian sodu całkowicie rozłoży się i Na_2CO_3 przejdzie w NaHCO_3 ; kwas bowiem krzemowy jest słabszy od węglowego, co wynika z położenia C i Si w układzie naturalnym; w owej chwili fenoltaleina traci barwę: jesteśmy w punkcie № 4 na linii „fenoltaleina“. Odtąd, nadmiar HCl idzie na rozkład NaHCO_3 z wydzieleniem kwasu węglowego, aż do chwili, kiedy cały NaHCO_3 ulegnie rozkładowi, t. j. aż do linii „oranżu metylowego“ czyli w punkcie № 13. W tym okresie, jak to powiedziano wyżej, ani oranż, ani fenoltaleina nie wykazują odczynu; ponieważ jednak w płynie jest H_2CO_3 , musimy przeto w nim uznać istnienie jonów H' , jakkolwiek w stężeniu, leżącym poniżej czułości oranżu. Dopiero ze wzrostem tego stężenia stopniowo zjawia się reakcja kwaśna: wchodzimy w okres na prawo od linii „oranżu“.

W myśl powyższego, za punkt zobojętniania krzemianu sodu przyjmujemy chwilę zanikania barwy fenoltaleiny czyli punkt № 4. Jest on zarazem punktem najmniejszości na linii „ HCl “, której przebieg wyjaśniamy w sposób następujący. Na lewo od tej najmniejszości, więc w obszarze jonów OH' , linja podnosi się z wolna w miarę, jak stężenie OH' wzrasta; jony te bowiem rozpuszczają kwas krzemowy, zmniejszają jego ilość w stanie wolnym i obniżają przez to szybkość ścinania się; linja dąży asymptotycznie do pionowej ($t = \infty$), odpowiadającej zupełnemu roztworowi krzemianu sodu.

Linja na prawo od najmniejszości jest niczem innym, jak tylko linią wpływu jonów H' na szybkość ścinania się kwasu krzemowego; początkowo stężenie H' jest minimalne, gdyż jonizacja $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}' + \text{HCO}_3'$ wstrzymywana jest przez jony $\text{NaHCO}_3 \rightleftharpoons \text{Na}' + \text{HCO}_3'$; to też linja podnosi się z wolna; od chwili jednak, kiedy nastąpił zupełny rozpad NaHCO_3 i zjawił się wolny HCl , a z nim i znaczny nadmiar H' , linja podnosi się bardzo szybko, prawie pionowo od № 13 do 14 (p. rys. 4), wobec nadmiaru zaledwie 0,003 norm. HCl . Jon więc H' w sposób niesłychanie silny zwalnia szybkość

ścinania się kwasu krzemowego. Nic więc dziwnego, że nawet ilości jonów H^+ , których wykryć nie jest w stanie oranż metylowy, wpływa na szybkość rozpatrywanego tu procesu.

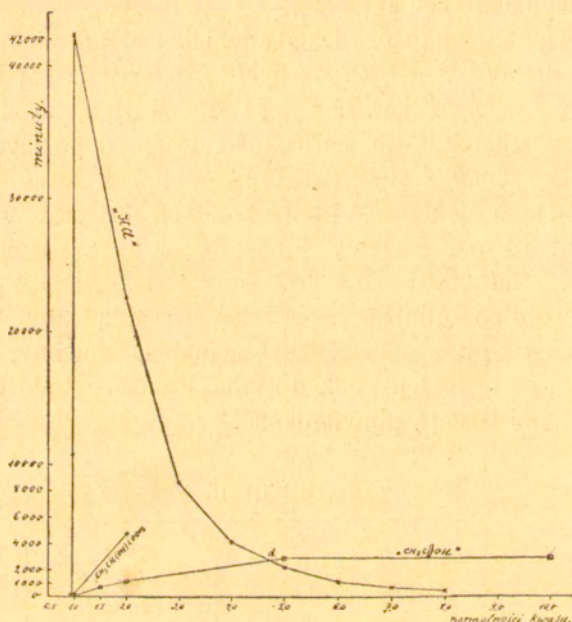
Punkt najniższości № 4 jest punktem złączenia się obu krzywych; w nim ilość zarówno OH' , jak i H^+ , jest znikomo mała: ciecz ścina się najprędzej.

Wyniki powyższe zgodne są z przewidywaniami przez nas wnioskami w ust. 2, iż jon H^+ musi o wiele znacznie wpływać na szybkość ścinania się, niż jon OH' , jakkolwiek oba zwalniają tę szybkość. Działanie ich jest przecież inne, jak to uwydatniliśmy w ust. 2; jon H^+ zmniejsza jonizację rozpuszczonego kwasu krzemowego, a stąd obniża szybkość dyfuzji tegoż od ziarna do ziarna, co pociąga za sobą powolniejsze ścinanie się roztworu; ponieważ kwas krzemowy rozpuszcza się w wodzie w bardzo małych ilościach, wystarczają więc minimalne stężenia jonów H^+ , by tę rozpuszczalność zmniejszyć. Natomiast jon OH' rozpuszcza kwas krzemowy, przez co obniża jego ilość strącalną; aby to jednak miało pewien wpływ na szybkość ścinania, musimy brać dość znaczne ilości $NaOH$. Jak dotychczas nasze założenia teoretyczne (ust. 2) zostają potwierdzone.

TABLICA II.

| № | X-norm. HCl | t—czas ścinania się w minutach |
|----|----------------|--------------------------------------|
| 15 | 1 | 42300 |
| 16 | 2 | 22500 |
| 17 | 3 | 8450 |
| 18 | 4 | 4060 |
| 19 | 5 | 2100 |
| 20 | 6 | 1140 |
| 21 | 7 | 642 |
| 22 | 8 | 417 |

Ale i poszliśmy dalej; badaliśmy mianowicie ze stężeniami 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 i 8 norm. HCl. Postępowaliśmy jak przedtem. Ponieważ jednak trudno uchwycić chwilę, kiedy krążek się zatrzymuje, proces bowiem jest bardzo powolny, dokładność więc pomiarów nie dorównywa poprzednim. Liczby przeciętne podajemy w tablicy II (p. stronę poprzedz.), a wynikającą z nich linię „HCl“ na rys. 4 (w skali $\frac{1}{1000}$ rysunku 3); linja ta jest dalszym ciągiem linji „HCl“ z tablicy I.



Rys. 4.

Zwiększenie stężenia HCl z 0,973 (№ 14) na 1 norm. (№ 15) zwalnia olbrzymio szybkość ścinania się kwasu krzemowego; tu leży najwyższość dla naszych pomiarów; odtąd linja zaczyna spadać t. j. szybkość ścinania się zaczyna wzrastać ze zwiększeniem się stężenia HCl.

Wynik ten, zauważony już przez Flemming'a, mógł się wydać dlań dziwnym, według bowiem niego jon H⁺ zaczyna tu działać „katalitycznie“ w kierunku wprost przeciwnym, niż w stężeniach poprzednich. Dla nas jednak wynik powyższy zgadza się najzupełniej z wnioskami teoretycznymi (por. ust. 2). Oto

HCl obok zmniejszania jonizacji, a więc rozpuszczalności kwasu krzemowego, zwiększa tę rozpuszczalność, tworząc z tym kwasem związek nietrwały, łatwo się hydrolizujący. Stąd szybkość dyfuzji kwasu krzemowego wzrasta i roztwór ścina się prędzej. Że kwas krzemowy świeżo strącony rozpuszcza się w HCl, o tem wie dobrze każdy analityk. Tą własnością chciał wyjaśnić Jordis ¹⁾ wpływ powstrzymujący HCl na szybkość ścinania słu; zaś według nas własność ta, wprost przeciwnie, przyspiesza ową szybkość.

Przebieg całej linii ścinania się kwasu krzemowego przez HCl byłby więc najzupełniej wyjaśniony; jest on identyczny z przebiegiem linii strącania się AgCl, AgBr, AgJ, PbCrO₄ wobec nadmiaru jednego z odczynników strącających.

6. **Pomiary z kwasem octowym.** Ponieważ kwas octowy jest słabiej zjonizowany od HCl, należy się spodziewać, że wpływ jego okaże się również słabszy, jak już to przewidywaliśmy w ust. 2. Pomiary, wykonane podobnie, jak z HCl, zestawione są w tabl. III, a odpowiadająca im linja „CH₃COOH“ na rys. 3 i 4.

TALICA III.

| № | X-norm. kwasu oc- towego | t = czas ścinania się w minutach | | | |
|----|--------------------------------|----------------------------------|-------|-------|------------|
| | | 1 | 2 | 3 | przeciętna |
| 23 | 0,885 | 3,33 | 3,42 | — | 3,37 |
| 24 | 0,901 | 2,75 | 2,70 | 2,71 | 2,72 |
| 25 | 0,910 | 2,58 | 2,55 | 2,55 | 2,56 |
| 26 | 0,918 | 2,50 | 2,50 | 2,53 | 2,51 |
| 27 | 0,927 | 2,83 | 2,75 | 2,66 | 2,75 |
| 28 | 0,945 | 5,00 | 5,08 | — | 5,04 |
| 29 | 0,964 | 14,25 | 15,0 | 14,42 | 14,56 |
| 30 | 0,973 | 20,66 | 20,17 | 21,0 | 20,61 |
| 31 | 1,0 | 51,5 | 51,2 | 50,8 | 51,2 |
| 32 | 1,1 | 176 | 177 | — | 176,5 |
| 33 | 1,5 | 666 | 661 | 617 | 648 |
| 34 | 2,0 | 1258 | 1110 | 1155 | 1174 |
| 35 | 5,0 | 2878 | — | — | 2878 |
| 36 | 10,0 | 2992 | — | — | 2992 |

¹⁾ Loc. cit.

Badanie odczynu okazało się tu o wiele więcej utrudnione, niż przy HCl, a to z powodu słabej jonizacji kwasu octowego: zmiana barwy oranżu była mało wyraźna; jeszcze № 30 nie ujawniał jej. Lepiej poszło z fenoltaleiną; № 23, 24 i 25 były silnie alkaliczne; najmniejszość № 26 — bardzo słabo, zaś № 27 — w sposób zaledwie widoczny — na granicy. Co prawda, zanik alkaliczności nie schodzi się z najmniejszością, lecz różnice są tak minimalne, iż nie chcemy żadnych stąd dalszych wniosków wyprowadzać.

Naogół, linja „CH₃COOH“ w początkowym biegu idzie tuż obok „HCl“, choć nieco ponad nią i również wykazuje najmniejszość (№ 26); po lewej stronie od tego punktu cokolwiek się podnosi wskutek nadmiaru jonów OH'. Po prawej także idzie w górę, lecz mniej stromo, niż „HCl“; w pobliżu stężenia 0,058 norm. te linje przecinają się (*a*); stąd zaczynają się znacznie rozchodzić; w stężeniach np. 1,0 norm. dla „HCl“ wynosi $t = 42300$ minut, gdy dla „CH₃COOH“ $t = 51,2$ minuty. Różnica olbrzymia, ale też i przewidywana, stopień bowiem jonizacji 1,0 norm. HCl $\alpha = 0,794$, zaś 1,0 norm. CH₃COOH $\alpha = 0,0042$. Szybkość ścinania się kwasu krzemowego zależy od stopnia jonizacji kwasu dodawanego: im kwas słabszy, tem wpływ jego jest mniejszy.

Jestto zgodne z wnioskami teoretycznymi ust. 2: im więcej jonów H⁺ obecne są w roztworze, tem jonizacja kwasu krzemowego, a stąd rozpuszczalność (o ile nie tworzą się związki podwójne) oraz szybkość dyfuzji spada i kwas krzemowy ścina się powolniej. Pomiędzy jednak okresami t ścinania się, a stopniami jonizacji α dodawanego kwasu nie widać prostej proporcjonalności, lecz bardziej złożoną zależność.

W stężeniach wyższych wpływ kwasu octowego jest całkiem inny, niż solnego. Okazało się, że linja „CH₃COOH“ nie ma najwyższości (p. rys. 4), lecz że zdąża asymptotycznie do linii poziomej; jestto przypadek, przewidywany w § 10 A, *a*¹⁾ i poraz pierwszy zauważony w szeregu badań nad szybkością strącania się osadów; przypadek ten wymaga, by osad nie wchodził z dodawanem ciałem w związek chemiczny; trudno jest przypuścić, by kwas octowy rozpuszczał kwas krzemowy, jest

¹⁾ K. Jabłczyński. Loc. cit., str. 116.

bowiem tak słabym kwasem, iż jego związek z „zasadą“ krzemową musi ulegać natychmiastowej i całkowitej hydrolizie.

W początkowym biegu, zarówno HCl jak i CH₃COOH zwalniają szybkość ścinania się kwasu krzemowego, jakkolwiek pierwszy z nich w 1 norm. stężeniu działa $\frac{42300}{51,2} = 826$ razy energiczniej, niż drugi; w 4,7 norm. stężenia obie linje przecina ją się (*d*): tu zarówno HCl jak i CH₃COOH działają jednakoowo. Wreszcie w stężeniach jeszcze wyższych rzecz się ma odwrotnie: kwas octowy zwalnia o wiele słabiej, niż solny, np. w 8 norm. stężeniu przeszło siedmiokrotnie ($\frac{2997}{417} = 7,2$). Wyjaśnienie tych zjawisk z pomocą „katalizy“ przez jony H jak chce tego Flemming, jużby tu nie dopisało.

7. **Pomiary z kwasem mlecznym.** Ponieważ kwas mleczny, co do swej mocy, leży między solnym i octowym, należy się spodziewać, że i wpływ jego winien również być pośredni. Pomiary czyniliśmy, jak z kwasami solnym i octowym, biorąc mniej więcej te same stężenia niższe, a w wyższych prowadząc jedynie do 2 norm. Wyniki zestawione są w poniższej tablicy IV.

TABLICA IV.

| № | X-norm. kwasu mlecznego | <i>t</i> = czas ścinania się w minutach | | | |
|----|-------------------------------|---|-------|-------|------------|
| | | 1 | 2 | 3 | przeciętna |
| 37 | 0,885 | 3,42 | 3,58 | 3,58 | 3,53 |
| 38 | 0,918 | 2,25 | 2,28 | 2,27 | 2,27 |
| 39 | 0,927 | 2,13 | 2,16 | 2,16 | 2,16 |
| 40 | 0,936 | 2,33 | 2,50 | 2,42 | 2,42 |
| 41 | 0,945 | 3,33 | 3,38 | 3,42 | 3,37 |
| 42 | 0,954 | 5,42 | 5,50 | 5,58 | 5,50 |
| 43 | 0,964 | 14,50 | 14,42 | 15,56 | 14,82 |
| 44 | 0,973 | 31,83 | 31,66 | 33,16 | 32,22 |
| 45 | 1,00 | 138 | 147 | 145 | 143 |
| 46 | 2,00 | 4710 | 4618 | 4697 | 4675 |

Odpowiadająca danym tym linja „ $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ “ (w całości na rys. 4) przebiega rzeczywiście między linjami „ HCl “ i „ CH_3COOH “: im większy jest stopień jonizacji dodawanego kwasu, tem silniej obniża się jonizacja, a z nią i rozpuszczalność kwasu krzemowego, tem roztwór ścina się wolniej. Z 1 normalnemi kwasami solnym, mlecznym i octowym szybkości te są $t = 42300, 143$ i $51,2$ minuty; stopnie zaś jonizacji w tych stężeniach wynoszą: $0,794, 0,0117$ i $0,0042$. W stężeniach niższych różnice są mniej znaczne, a nawet, rzecz dziwna, w bliskości punktu „najmniejszość“ szereg zaczyna się odwracać: linja „ HCl “ leży najniżej, zaś „ CH_3COOH “ najwyżej; różnice są bardzo drobne, np. dla $0,927$ norm. kwasów solnego, mlecznego i octowego znaleziono $t = 1,62, 2,16$ i $2,75$ minuty; być może, iż wchodzą tu w rachubę różnice rozpuszczalności kwasu krzemowego wobec różnorodnych soli.

8. **Wnioski.** Na zasadzie pomiarów powyższych możemy uważać zjawisko ścinania się roztworu kwasu krzemowego za równorzędne z każdym innym zjawiskiem strącania się osadu, np. AgCl , AgBr . Zasadniczą podstawą jest tu zgrubianie ziaren, polegające na dyfuzji od ziaren mniejszych do większych. Nie mamy więc tu do czynienia ze stanem przesylenia cieczy kwasem krzemowym, czyli z t. zw. stanem równowagi pozornej, lecz ze stopniowem przechodzeniem od jednego stanu równowagi rzeczywistej do drugiego. Żadne inne wyjaśnienie nie objęłoby całości faktów; np. pytanie, dlaczego niesłychanie drobne nadmiary kwasu solnego tak olbrzymio wstrzymują szybkość ścinania się kwasu krzemowego, gdy natomiast duża ilość chlorku sodu, powstałego w reakcji, jest absolutnie bez wpływu, sprawiłoby trudność teorii zobojętniania ładunków elektrycznych koloidu przez jony; podobnież, istnienie najwyższości dla kwasu solnego, a brak jej dla kwasu octowego, nie dałoby się wyjaśnić z pomocą „katalizy“ przez jony wodorowe i t. d.

Na gruncie zaś naszej teorii dyfuzyjnej kwas solny powoduje raptowny spadek dysocjacji, a stąd i rozpuszczalności kwasu krzemowego — tenże ścina się więc powolniej; znany zaś fakt rozpuszczania się krzemionki w kwasie solnym powoduje wzrost stężenia, a stąd i wzrost szybkości dyfuzji kwasu krzemowego, — tenże ścina się prędzej.

Cechą charakterystyczną, odróżniającą ścinanie się kwasu krzemowego od strącania się np. AgJ, jest jedynie stopień uwodnienia osadu, lecz na całość wniosków nie ma to wpływu.

Warszawa. Uniwersytet. Zakład chemiczny.

RÉSUMÉ.

M. Fordoński et K. Jabłczyński:

**IV. La vitesse de la formation des précipités
Coagulation de l'acide silicique.**

Communication annoncée le 2.I. 1918.

Présentée par St. J. Thugutt.

L'addition d'une solution de silicate de soude dans un excès de l'acide chlorhydrique ne produit pas de coagulation immédiate; l'état de solution colloïdale ne cesse, qu'après l'enlèvement de l'acide chlorhydrique par la dialyse. La question d'influence d'un acide étranger sur la coagulation de l'acide silicique a été discutée bien de fois. Jordis, par exemple, croit à la possibilité de la formation d'un composé de l'acide silicique et chlorhydrique, qui ne coagule pas, tandis que Fleming, dont les études ont été suivies cinétiquement, accepte l'influence des ions d'hydrogène comme catalyseurs négatifs.

N'ayant pas pu accepter aucune des explications actuelles, les auteurs se sont basés sur la théorie de diffusion, émise déjà par l'un d'eux, notamment par K. Jabłczyński. Ils admettent que l'acide silicique, formé par l'addition de l'acide chlorhydrique au silicate de soude, persiste en solution dans un état microcolloïdal, mais que succesivement, par la voie de diffusion des grains petits aux grains plus grands, ces derniers croissent pour entrer enfin dans la sphère d'attractions mutuelles et le

liquide coagule. Cette diffusion marche par des molécules d'acide silicique en solution et par ses ions; la présence d'un acide étranger abaisse l'ionisation et diminue la vitesse de diffusion de l'acide silicique, en même temps que la vitesse de coagulation.

Les expériences, effectuées par les auteurs, ont démontré que l'acide acétique retient la coagulation du liquide de beaucoup plus faiblement que l'acide chlorhydrique; c'est que le premier de deux, comme plus faible, donne moins d'ions d'hydrogène et abaisse moins l'ionisation de l'acide silicique. L'acide lactique, d'une force moyenne entre les deux, exerce une influence moyenne sur la vitesse de coagulation.

En surplus, la courbe de coagulation en présence d'un excès de l'acide chlorhydrique est complètement analogue à celle de précipitation d'iodure d'argent, par ex., en présence d'un excès d'iodure de potassium, ou de chromate de plomb en présence de chromate de potassium; en effet, ces phénomènes sont analogues et trouvent la même explication.

Varsovie. Institut Chimique de l'Université.

5. K. Jabłczyński i F. J. Wiśniewski:

Prawo równowagi dla elektrolitów mocnych.

Komunikat zgłoszony dnia 2 Stycznia 1918 r.

Przedstawił S t. J. Thugutt.

1. **Zarys historyczny.** W roku 1888 W. Ostwald¹⁾ i prawie jednocześnie M. Planck²⁾ postawili równanie, znane pod nazwą „prawa rozcieńczenia“ i dotyczące równowagi między jonami, a niezdysojowaną częścią elektrolitu w roztworze. Opierając się na założeniu, że dysocjacja elektrolityczna musi ulegać temu samemu prawu działania mas, co i dysocjacja np. w gazach, Ostwald wyprowadził równanie ogólne:

$$\frac{c^2}{c_0} = K, \quad (1)$$

w którym c oznacza stężenie części zdysocjowanej jakiegoś elektrolitu, c_0 — części niezdysojowanej, zaś K wielkość stała. Równanie to potwierdzili najpierw van'tHoff i Reicher³⁾, a później Ostwald⁴⁾ na całym szeregu słabych kwasów organicznych, wyliczając stopień jonizacji z przewodnictwa elektrolitycznego na zasadzie równania Arrhenius'a:

$$\alpha = \frac{\mu}{\mu_\infty} \quad (2)$$

Jednocześnie ci sami badacze potwierdzają, że równanie (1) nie stosuje się zupełnie do elektrolitów mocnych, jako to soli, kwasów nieorganicznych i t. d. W dwu kierunkach poszły dalsze wysiłki, aby stan równowagi i dla tych elektrolitów ująć w równania matematyczne: a) jedni badacze uznawali równanie Ostwald'a (1) za słuszne, a tylko wyliczenia stopnia jonizacji z danych kryoskopowych i z przewodnictwa za niedokładne, b) inni zaś odmawiali słuszności równaniu Ostwald'a, twierdząc, iż je-

¹⁾ Z. phys. Ch. 2, 36 (1888).

²⁾ Ann. d. Physik, 34, 139 (1888).

³⁾ Z. phys. Ch. 2, 777 (1888).

⁴⁾ Z. phys. Ch. 3, 170, 241 i 369 (1889).

dynie dokładną wartość stopnia jonizacji dają pomiary przewodnictwa elektrolitycznego.

W historii rozwoju naszego tematu oba te kierunki idą obok siebie, lecz żadne z nich nie doprowadza do rozwiązania sprawy. Prześledźmy je pokrótce.

a. Pierwszym, który podał w wątpliwość równanie (2) był Noyes¹⁾; sądził bowiem ze swych badań nad rozpuszczalnością, iż prawo Ostwald'a jest najzupełniej słuszne. W tym samym kierunku wystąpili następnie Cohen²⁾, van Laar³⁾, Jahn⁴⁾ i inni, motywując to brakiem stałości K, jeśli do równania (1) wprowadzi się stopnie dysocjacji, wyliczone według (2). Zjawia się więc konieczność wprowadzenia poprawek do równania (2); miały one głównie na celu uzależnienie ruchliwości jonów od tarcia wewnętrznego, a pozatem uwzględniały stopień asocjacji rozczywnika oraz jego stałą dielektryczną. Objęły one z kładziesiąt prac, których wynikiem było, że żadna z nich nie doprowadziła do stałości K. Historycznym ich przeglądem zajmujemy się w oddzielnym komunikacie.

Podobny wynik dały i poprawki, dotyczące wyliczeń stopnia jonizacji z danych kryoskopowych; opierały się one przeważnie albo na uwadnianiu się jonów albo na asocjacji cząsteczek ciała rozpuszczonego. Z obfitej i w tym dziale literatury nie widać jednak nawet możliwości, by na tej drodze dojść było można do stałości K równania Ostwald'a.

b. Równoległe z powyższymi usiłowaniami, opartymi na twierdzeniu, że prawo Ostwald'a jest słuszne, spostrzega się dążność do zastąpienia tegoż prawa przez inne, bardziej odpowiadające wynikom doświadczalnym; przyczem jednak przyznawano bezwzględną słuszność wyliczeniom stopnia jonizacji z przewodnictwa na zasadzie równania (2). Pierwszy krok w tym względzie uczynił M. Rudolphi⁵⁾, zmieniając równanie (1) na:

$$\frac{c^2}{c_0} \sqrt{v} = K \quad (3)$$

¹⁾ Z. phys. Ch. 6, 241 (1890) i 9, 603 (1892).

²⁾ Ib. 25, 1 (1898).

³⁾ Ib. 25, 79 (1898).

⁴⁾ Ib. 27, 354 (1898).

⁵⁾ Z. phys. Ch. 17, 385 (1895).

gdzie v oznacza objętość roztworu, w którym zawarty jest 1 mol elektrolitu. Wyliczenia prawie na 100 elektrolitach mocnych nie zawsze dają stałość K . W tym samym kierunku poszedł van t'Hoff ¹⁾, zastępując wykładnik 2 w równaniu Ostwald'a przez 1,5:

$$\frac{c^{1,5}}{c_0} = K \quad (4)$$

Mimo to i równanie van t'Hoff'a nieszczególnie zgadza się z pomiarami.

Ponieważ poprawki Rudolphi'ego i van t'Hoff'a nie opierają się na żadnych założeniach teoretycznych i mają charakter wzorów empirycznych, przeto L. Storch ²⁾ proponuje całkiem ogólnie:

$$\frac{c^x}{c_0} = K \quad (5)$$

w którym x jest liczbą, odmienną dla każdego poszczególnego elektrolitu. W. D. Bancroft ³⁾ na zasadzie danych przewodnictwa oblicza $x = 1,36$ dla KCl, $x = 1,48$ dla NaCl, $x = 1,55$ dla AgNO₃ i t. d. Ta zmienność wykładnika, nie oparta na teoretycznych podstawach, nadaje równaniu (5) wartość jedynie interpolacyjną.

Pierwszym, który zwrócił uwagę, że niezwykle silne pole elektrostatyczne jonów w roztworze może wpływać na stopień jonizacji elektrolitu, był I. I. van Laar ⁴⁾; niestety, założenia swego dalej nie rozwija. F. Barmvater ⁵⁾, opierając się na twierdzeniu, że ciśnienie osmotyczne polega na przyciąganiu ciała rozpuszczonego przez ciecz, dochodzi do równania następującego dla elektrolitów mocnych:

$$\frac{c^{\frac{1}{3}}}{c_0 v} = K; \quad (6)$$

i to jednak równanie nie odpowiada danym doświadczalnym.

¹⁾ Z. phys. Ch. 18, 300 (1895).

²⁾ Ib. 19, 13 (1896).

³⁾ Ib. 31, 197 (1899).

⁴⁾ Z. phys. Ch. 18, 274 (1895).

⁵⁾ Ib. 28, 115 (1899).

H. Jahn¹⁾ do równania (1) wprowadza poprawkę:

$$\frac{c^2}{c_0} \lambda^{-c} = K \quad (7)$$

gdzie λ ma być stałą, dla każdego elektrolitu odmienną i zależną jedynie od elektrostatycznego działania jonów na siebie. Sam autor pisze jednak, iż jego równanie (7) zgadza się z danymi jedynie w wielkim przybliżeniu. W. Nernst²⁾ idzie dalej i prócz oddziaływania na siebie jonów pociąga wogóle wzajemne działania cząsteczek rozpuszczonych; na drodze termodynamicznej dochodzi do równania ogólnego:

$$\frac{c^2}{c_0} e^{2c(\alpha_2 + \alpha_{23} - \alpha_{12}) + c_0(2\alpha_{12} - \alpha_1)} = K \quad (8)$$

gdzie α są to współczynniki oddziaływania na siebie różnorodnych cząstek. Równanie powyższe, jak to sam autor przyznaje, nie nadaje się do wyliczeń. Dodając do swych poprzednich rozumowań jeszcze i przyciąganie cząsteczek obojętnych przez jony, H. Jahn³⁾ dochodzi do podobnego równania, któremu po skróceniu nadaje postać:

$$\frac{c^2}{c_0} e^{\frac{a}{c_0}(c - c_0)} = K \quad (9)$$

gdzie a jest liczbą stałą, odjemną i różną dla każdego elektrolitu. Przytoczone przez autora liczby nie wskazują stałości K .

Uwzględniając siły elektrostatyczne między jonami, F. A. Kjellin⁴⁾ wprowadza poprawkę w wartości ciśnienia osmotycznego i stąd wywodzi równanie równowagi:

$$\frac{c^x}{c_0} = K e^{y^{\frac{1}{3}} c} \quad (10)$$

1) Z. phys. Ch. 37, 490 (1901).

2) Z. phys. Ch. 38, 487 (1901).

3) Ib. 41, 257 (1902); 50, 129 (1905) i 59, 31 (1907).

4) Z. phys. Ch. 77, 192 (1911).

w którym występują trzy stałe: x , y i K . I. Kendall ¹⁾ poprawia równanie równowagi Ostwald'a, dodając do K pewną wielkość:

$$\frac{c^2}{c_0} = K + k \frac{c_0}{c}; \quad (11)$$

zarówno K , jak i k są to wielkości stałe, stojące z sobą w pewnej, bliżej przez autora nieokreślonej łączności; równanie 11 stosuje się dość dobrze do kwasów, dla których stała powinowactwa K jest większą od mniej więcej 0,001, np. dla kwasów chlorowcooctowych.

Wreszcie B. S z y s z k o w s k i ²⁾ wyprowadza równanie:

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha} c = K + k (c_0^{\frac{1}{3}})^m \quad (12)$$

gdzie K , k i m są wielkościami niewiadomymi, odmiennymi dla każdego elektrolitu; α , c i c_0 mają znaczenia, jak wyżej.

Z powyższego krótkiego zestawienia widać, że pomimo wielu usiłowań, idących w rozmaitych kierunkach, żadne z równań nie odpowiada całości danych; poszczególne równania albo stożowały się do szczupłego zakresu rozcieńczeń, albo też miały charakter równań interpolacyjnych. Dziś jeszcze, mimo 30-letniego istnienia prawa Ostwald'a, można o nim powiedzieć to, co przed 25-laty pisał Arrhenius, że prawo działania mas dla elektrolitów mocnych — jedno z najbardziej interesujących i niezwykle ważnych pytań w teorii dysocjacji elektrolitycznej — stoi otworem na porządku dziennym i że do jego rozwiązania musimy użyć innych, niż dotychczas założeń ³⁾.

Równanie swoje (1) Ostwald oparł na zasadniczo złem rozumowaniu; przeniósł bowiem wprost na elektrolity prawo działania mas, tak jakby miał do czynienia z dysocjacją ciała na dwa inne, elektrycznie obojętne, np. rozkład salmiaku $\text{NH}_4 \text{Cl} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{HCl}$ lub estru na kwas i alkohol. I w tem tkwił błąd; jony, jako ciała naładowane elektrycznie, muszą od-

¹⁾ Journ. Chem. Soc. **101**, 1275 (1912).

²⁾ Medd. K. Vet. Ak. Nobel inst. **3**, 16 (1916) (Ref. Beiblätter der Physik. 1917).

³⁾ Zeit. phys. Ch. **11**, 401 (1893).

działać na siebie i zmieniać przez to stan równowagi. Już podobne założenie wprowadził Nernst, jak to widzieliśmy wyżej; nie otrzymał jednak równania, zdatnego do wyliczeń.

W całej tej sprawie niesłychanie trudnej, jeden punkt wysuwa się osobliwie naprzód: dla czego dla elektrolitów słabych, których stopień jonizacji oblicza się według równania (2), prawo Ostwald'a daje stałość współczynnika $\cdot K$? By nie wikać zadania, punkt ten usunęliśmy na plan drugi, a wzięliśmy jedynie pod uwagę elektrolity mocne. Mamy nadzieję, że rozwiązawszy problemat dla elektrolitów mocnych, znajdziemy i rozwiązanie dla elektrolitów słabych.

2. Część teoretyczna. W poniższem rozumowaniu, by dojść do równania równowagi, jakiemu mają czynić zadość elektrolity w roztworach, oparliśmy się na następującem założeniu podstawowem:

cząsteczki naładowane, jakoto jony dodatnie i odjemne, mają tylko po dwa stopnie swobody w ruchu postępowym; cząsteczki natomiast obojętne po trzy stopnie.

Założenie to wynika z następującego rozważania. Jon, zawarty w środowisku zdysocjowanem, znajduje się zawsze w polu elektrycznem, wypadkowem innych jonów w temże środowisku. To też z trzech parametrów, określających ruch jonu, jeden jest z góry wyznaczony przez pole elektryczne, otaczające jon; mianowicie w ten sposób, że jon w polu tem dąży zawsze po wypadkowej linii siły nań działającej, a swobodę ruchów ma jedynie w płaszczyźnie normalnej do linii wypadkowej. Ruch jonu można więc porównać z ruchem cząsteczki po powierzchni krzywej, której jon opuścić nie może i której jeden parametr jest z góry wyznaczony kształtem danej powierzchni; tak jak liczba stopni swobody tej cząsteczki jest równa dwóm, tak i liczba stopni swobody jonu w polu elektrycznem będzie także równa dwóm.

Poniżej podajemy dwie drogi, prowadzące do równania równowagi dla elektrolitów: 1^o w pierwszej opieramy się na ogólnych równaniach termodynamiki i na równaniu charakterystycznem roztworu zdysocjowanego, 2^o w drugiej wychodzimy z wyobrażeń kinetycznych o budowie materji.

1. W rozumowaniu pierwszym przyjmujemy przede-
wszystkiem, że rozpuszczony elektrolit zachowuje się wewnątrz
roztworu, jak gaz doskonały, zdysocjowany częściowo; a więc do
niego stosuje się prawo Boyle'a - Mariotte'a:

$$p = \frac{n_0}{v} kt + \frac{2}{3} \frac{n_+}{v} kt + \frac{2}{3} \frac{n_-}{v} kt$$

gdzie: k oznacza stałą Boltzmann'a,
t " temperaturę,
v " objętość,
n₀ " ilość cząsteczek niezdisocjonowanych,
n₊ " " jonów dodatnich,
n₋ " " jonów odjemnych i
p " ciśnienie rozpuszczonego elektrolitu.

Współczynnik $\frac{2}{3}$ przy ciśnieniach cząstkowych, pochodzących
od jonów, ma swą podstawę w poprzednim założeniu, dotyczą-
cem liczby stopni swobody jonów.

Energja elektrolitu będzie:

$$F = \frac{3 + r_0}{2} n_0 kt + \frac{2 + r_+}{2} n_+ kt + \frac{2 + r_-}{2} n_- kt,$$

gdzie: r₀ oznacza liczbę stopni swobody cząsteczki obojętnej
w ruchu obrotowym,
r₊ oznacza liczbę stopni swobody jonu dodatniego w ru-
chu obrotowym,
r₋ oznacza liczbę stopni swobody jonu odjemnego w ru-
chu obrotowym.

Dla funkcji termodynamicznej Ψ mamy zatem:

$$\begin{aligned} \Psi = & n_0 kt \left[\frac{3 + r_0}{2} - \frac{3 + r_0}{2} \log t + \log \frac{n_0 m_0}{v} \right] + \\ & + n_+ kt \left[\frac{2 + r_+}{2} - \frac{2 + r_+}{2} \log t + \frac{2}{3} \log \frac{n_+ m_+}{v} \right] + \\ & + n_- kt \left[\frac{2 + r_-}{2} - \frac{2 + r_-}{2} \log t + \frac{2}{3} \log \frac{n_- m_-}{v} \right], \end{aligned}$$

gdzie m_0 oznacza masę cząsteczki obojętnej elektrolitu,

m_+ „ „ jonu dodatniego „

m_- „ „ „ odjemnego „

Potencjały termodynamiczne: $\mu_0 = \frac{d\psi}{m_0 dn_0}$, $\mu_+ = \frac{d\psi}{m_+ dn_+}$

i $\mu_- = \frac{d\psi}{m_- dn_-}$ są więc:

$$\mu_0 = \frac{kt}{m_0} \left\{ \frac{5+r_0}{2} - \frac{3+r_0}{2} \log t + \log \frac{n_0 m_0}{v} \right\},$$

$$\mu_+ = \frac{kt}{m_+} \left\{ \frac{10+3r_+}{6} - \frac{2-r_+}{2} \log t + \frac{2}{3} \log \frac{n_+ m_+}{v} \right\} \text{ oraz}$$

$$\mu_- = \frac{kt}{m_-} \left\{ \frac{10+3r_-}{6} - \frac{2-r_-}{2} \log t + \frac{2}{3} \log \frac{n_- m_-}{v} \right\}.$$

Ze znanego równania dla równowagi chemicznej, podanego przez Gibbs'a, mamy:

$$m_0 \mu_0 = m_+ \mu_+ + m_- \mu_-$$

dla przypadku, gdy z jednej cząsteczki obojętnej tworzą się dwa jony: jeden dodatni, drugi odjemny.

Ogólny ten warunek równowagi, po podstawieniu wyrazów pod μ_0 , μ_+ i μ_- daje nam:

$$\frac{n_+^{\frac{2}{3}} \cdot n_-^{\frac{2}{3}}}{n_0} = v^{\frac{1}{3}} \frac{m_0}{m_+^{2/3} \cdot m_-^{2/3}} \cdot e^{-\frac{5-3r_0+3r_++3r_-}{6} \cdot t - \frac{7+r_0+r_++r_-}{2}} \quad (13)$$

Ponieważ:

$$n_+ = n_- = n$$

oraz przyjmując, że objętość v , temperatura t , jakoteż masy m_0 , m_+ i m_- pozostają niezienne, otrzymujemy:

$$\frac{n^{\frac{4}{3}}}{n_0} = K_1 \quad (14)$$

jako równanie stanu równowagi między liczbą n cząsteczek zdysocjowanych na dwa jony, a liczbą n_0 cząsteczek niezdysojowanych, obie w objętości v . Wielkość K_1 jest stałą, niezależną od stężenia elektrolitu w roztworze, oczywiście o tyle tylko, o ile pozwala na to prawo Boyle'a - Mariotte'a, stosujące się ściśle do roztworów bardzo jedyne rozcieńczonych.

Jeżeli objętość v uczynimy równą 1 litrowi, ilości cząstek n i n_0 przejdą w stężenia c i c_0 , czyli:

$$\frac{c}{c_0} = K \quad (15)$$

To właśnie równanie 15 (wzgl. 14) powinno zastąpić Ostwaldowskie „prawo rozcieńczenia“ (1), które w myśl prawa działania mas stosuje się ściśle tylko do dysocjacji nieelektryków i w naszym przypadku miałoby wartość tylko wówczas, gdyby jony były bezelektryczne.

2. Przechodzimy teraz do rozumowania drugiego, opartego na rachunku prawdopodobieństwa i na wyobrażeniach kinetycznych o budowie materji.

Tak jak poprzednio, oznaczajmy przez n_0 ilość cząstek obojętnych elektrolitu, przez n_+ liczbę jonów dodatnich, a przez n_- liczbę jonów odjemnych.

Przyjmujemy poniżej, że cząsteczka obojętna ulega rozpadowi, gdy jej szybkość ma wszystkie trzy składowe większe od γ ; zaś te z par jonów, mających znaki przeciwne i będących ze sobą w zderzeniu, dają początek nowej obojętnej cząsteczce, których szybkość wzajemna ma obiedwie swe składowe mniejsze od δ .

Jeżeli przez w oznaczymy prawdopodobieństwo, że dana składowa szybkości pewnej cząsteczki jest większa niż γ , to prawdopodobieństwo, że dana składowa szybkości jednej z n_0 cząstek obojętnych jest większa od γ , będzie:

$$n_0 \cdot w.$$

Prawdopodobieństwo, że nie jedna, lecz wszystkie trzy składowe szybkości z n_0 cząstek są jednocześnie większe od γ , będzie:

$$n_0^3 \cdot w^3.$$

Liczba par jonów różnoimiennych, będących w zderzeniu jest:

$$\beta \cdot n_+ \cdot n_-$$

gdzie β jest wielkością stałą.

Prawdopodobieństwo, że jedna składowa wzajemnej szybkości dla danej pary jest mniejsza od δ , niech równa się np. u . Prawdopodobieństwo, że to będzie miało miejsce dla jednej z $\beta n_+ n_-$ par, wynosi:

$$\beta u n_+ n_-$$

Prawdopodobieństwo zaś, że obie składowe wzajemnej szybkości obu różnoimiennych jonów, tworzących jedną z powyższych $\beta u_{n_+} n_-$ par, jest mniejsze od δ , będzie:

$$\beta^2 u^2 n_+^2 n_-^2$$

Otóż $n_0^3 w^3$ jest prawdopodobieństwem, że jedna z n cząsteczek rozpadnie się na jony; zaś $\beta^2 u^2 n_+^2 n_-^2$ — prawdopodobieństwem, że z jonów dodatnich i ujemnych utworzy się jedna cząsteczka obojętna; ażeby miał miejsce stan równowagi, oba prawdopodobieństwa muszą być sobie równe, czyli:

$$n_0^3 w^3 = \beta^2 u^2 n_+^2 n_-^2;$$

stąd ze względu, że $n_+ = n_- = n$, otrzymujemy:

$$\frac{n^4}{n_0^3} = \frac{\beta^2 u^2}{w^3}$$

lub

$$\frac{n^{\frac{4}{3}}}{n_0} = K_1$$

czyli wynik identyczny z tem, jaki otrzymaliśmy na drodze termodynamicznej.

3. **Wyliczenia.** Do obliczeń K równania 15 (wzgl. 14) korzystaliśmy:

- A) z danych kryoskopowych i
- B) z pomiarów przewodnictwa elektrolitycznego.

Na razie objęliśmy materiał doświadczalny, znajdujący się w literaturze i dotyczący jedynie chlorowców soli potasu, sodu i litu, a to z powodu obfitości i rozległości pomiarów dla tych właśnie soli.

A. Z danych kryoskopowych.

Obliczaliśmy według znanego równania van t'Hoffa:

$$N + n = \frac{1000 W}{R T^2} \Delta t = 0,54 \Delta t \quad (16)$$

gdzie: N oznacza ilość cząsteczek gramowych danego elektrolitu, rozpuszczonego w 1000 g. rozczynnika;

n — ilość cząsteczek gramowych, uległych dysocjacji elektrolitycznej;

Δt — spadek temperatury zamarzania rozczynnika;

W — ciepło topliwości 1000 g. rozczynnika (= 80 kal);

T — temperaturą jego topliwości (= 273°);

R — stałą gazową (= 1,98).

Ilość n_0 cząsteczek gramowych, niezdysocjowanych, równa się oczywiście:

$$n_0 = N - n \quad (17)$$

Tak wyliczone wartości dla n i n_0 oznaczają stężenia w 1000 g. rozczynnika. Natomiast n i n_0 w równaniu 14 wyrażają stężenia w jednakowych objętościach roztworu. Zasadniczo więc, nie należałoby wprowadzać pierwszych wartości na miejsce drugich. Jeśli jednak to uczynimy, różnice dla K okażą się drobne, jak nas o tem przekona rachunek poniższy.

Z pomiarów Rivett'a (p. niżej tablicę 6) dla $N = 1,0653$ cząsteczek gramowych chlorku potasu w 1000 g. rozczynnika obliczyliśmy według równania 16: $n = 0,8037$, $n_0 = 0,2616$, a stąd według 14: $K = 2,86$. Według Rivett'a zawartości N odpowiada normalność: 1,0348 moli KCl w 1 litrze; dzieląc tę zawartość proporcjonalnie do n i n_0 , otrzymujemy $c = 0,7806$ i $c_0 = 0,2540$; stąd $K = 2,83$. Różnica między oboma K dla roztworu ok 1-normalnego jest więc niewielka i wynosi prawie 1%; oczywiście dla roztworów bardziej rozcieńczonych, będzie jeszcze mniejsza. By nie korygować liczb, podawanych przez autorów, woleliśmy popełniać ten minimalny błąd i wprowadzać do równania 14 ilości n i n_0 w 1000 g. rozczynnika.

Natomiast o wiele większe błędy wynikają, skoro do równania van t'Hooff'a 16 zamiast $N =$ ilości cząsteczek gramowych w 1000 g. rozczynnika wstawimy normalność czyli ilość moli w jednakowych objętościach roztworu; równanie bowiem 16 wyprowadzone jest na zasadzie jednakowej ilości rozczynnika. Skoro np., biorąc ten sam pomiar Rivett'a co wyżej, wprowadzimy normalność chlorku potasu $N = 1,0348$ (zamiast $N = 1,0653$) otrzymamy $n = 0,8342$ i $n_0 = 0,2006$, które nam dadzą $K = 3,92$, a więc wartość o 38,5% większą od rzeczywistej 2,83. To też niestety musieliśmy pominąć wszystkie pomiary zwłaszcza bardzo rozległe, dokonane przez Jones'a, w których stężenia elektrolitu podane są w normalnościach, a nie w stosunku na 1000 g. rozczynnika.

W następujących tablicach szliśmy od roztworów rozcieńczonych do bardziej stężonych.

K Cl.

| N moli w 1000 g. wody | n | K |
|---|----------|------|
| 1) [F. Flügel. Z. phys. Ch. 79 , 577 (1912)]. | | |
| 0,001139 | 0,001110 | 3,96 |
| 0,002417 | 0,002323 | 3,27 |
| 0,005121 | 0,004861 | 3,17 |
| 0,009751 | 0,009119 | 3,01 |
| 0,02394 | 0,02196 | 3,11 |
| 0,05434 | 0,04806 | 2,78 |
| 0,10190 | 0,0887 | 3,00 |
| 2) [H. Jahn (II). Z. phys. Ch. 59 , 31 (1907)]. | | |
| 0,006448 | 0,006192 | 4,44 |
| 0,008236 | 0,007714 | 2,92 |
| 0,01023 | 0,00962 | 3,36 |
| 0,02084 | 0,01916 | 3,05 |
| 0,04051 | 0,03617 | 2,76 |
| 0,06104 | 0,05356 | 2,70 |
| 0,08612 | 0,07428 | 2,64 |
| 0,1033 | 0,0878 | 2,52 |
| 3) [H. Jahn (I). Z. phys. Ch. 50 , 129 (1905)]. | | |
| 0,02534 | 0,02288 | 2,64 |
| 0,03777 | 0,03459 | 3,54 |
| 0,05043 | 0,04487 | 2,87 |
| 0,07576 | 0,06684 | 3,04 |
| 0,1002 | 0,0872 | 2,97 |
| 0,1505 | 0,1271 | 2,73 |
| 0,2008 | 0,1664 | 2,66 |
| 0,2586 | 0,2117 | 2,69 |
| 0,3386 | 0,2722 | 2,66 |
| 4) [W. Biltz. Z. phys. Ch. 40 , 185 (1902)]. | | |
| 0,0283 | 0,02516 | 2,35 |
| 0,13125 | 0,11445 | 3,31 |
| 0,3139 | 0,2640 | 3,39 |
| 0,5033 | 0,4045 | 3,03 |
| 0,8342 | 0,6408 | 2,86 |
| 5) [F. M. Raoult. Z. phys. Ch. 27 , 658 (1898)]. | | |
| 0,01448 | 0,01301 | 2,08 |
| 0,02912 | 0,02655 | 3,08 |

KCl.

| N moli w 1000 g. wody | n | K |
|---|---------|------|
| 0,05848 | 0,05092 | 2,50 |
| 0,1173 | 0,0991 | 2,52 |
| 0,2369 | 0,1946 | 2,67 |
| 0,4815 | 0,3831 | 2,83 |
| 1,0000 | 0,774 | 3,14 |
| 6) [A. C. Rivett. Z. phys. Ch. 80, 537 (1912)]. | | |
| 0,1433 | 0,1169 | 2,17 |
| 0,3032 | 0,2389 | 2,31 |
| 0,4457 | 0,3503 | 2,59 |
| 0,5984 | 0,4666 | 2,75 |
| 0,7547 | 0,5823 | 2,82 |
| 0,9072 | 0,6878 | 2,77 |
| 1,0653 | 0,8037 | 2,86 |
| 7) [M. Roloff. Z. phys. Ch. 18, 572 (1895)]. | | |
| 0,1121 | 0,0952 | 2,57 |
| 0,2428 | 0,2038 | 3,07 |
| 0,4137 | 0,3365 | 3,03 |
| 0,8226 | 0,6474 | 3,20 |
| 1,047 | 0,810 | 3,19 |
| 1,441 | 1,095 | 3,26 |
| 1,949 | 1,491 | 3,72 |
| 2,257 | 1,707 | 3,71 |
| 2,674 | 2,003 | 3,76 |
| 3,117 | 2,304 | 3,74 |
| 3,239 | 2,409 | 3,89 |
| 3,302 | 2,504 | 4,26 |

Mimo to, iż stężenie chlorku potasu obejmuje bardzo szerokie granice — od 0,001139 aż do 3,302 — wielkość K pozostaje prawie niezmienna; musimy podkreślić, że pomiary kryoskopowe są wogóle trudne do wykonania bez błędów, co przy porównywaniu danych, pochodzących od rozmaitych autorów i z rozmaitych czasów, należy mieć zawsze na uwadze. Stałość K wystarczy, by utwierdzić nasze równanie 14 wzgl. 15; nie dają jej ani równanie Ostwald'a, ani van t'Hoff'a, jak to widać na poniższem zestawieniu z różnemi stężeniami:

| N ^o tablicy | N | K Ostwald'a | K van t'Hoff'a | K nasze |
|---------------------------|----------|-------------|-------------------|---------|
| (1) | 0,001139 | 0,0425 | 1,27 | 3,96 |
| (2) | 0,04051 | 0,301 | 1,58 | 2,76 |
| (4) | 0,5033 | 1,66 | 2,60 | 3,03 |
| (6) | 1,0653 | 2,47 | 2,75 | 2,86 |
| (7) | 3,302 | 7,86 | 4,97 | 4,26 |

Być może, iż dla wyższych stężeń współczynnik K odrobinę się podnosi. Zmiany te jednak są bardzo nikłe dla chlorku potasu.

K Br.

| N moli w 1000 g. wody | n | K |
|--------------------------|---|---|
|--------------------------|---|---|

8) [H. Jahn (I). Loc. cit. (1905)].

| | | |
|---------|---------|------|
| 0,02541 | 0,02330 | 3,15 |
| 0,03831 | 0,03432 | 2,80 |
| 0,05087 | 0,04498 | 2,72 |
| 0,07642 | 0,06608 | 2,58 |
| 0,1018 | 0,0869 | 2,58 |
| 0,1526 | 0,1290 | 2,76 |
| 0,2028 | 0,1686 | 2,72 |
| 0,2534 | 0,2089 | 2,79 |
| 0,3040 | 0,2481 | 2,79 |

9) [A. C. Rivett. Loc. cit. (1912)].

| | | |
|--------|--------|------|
| 0,1296 | 0,1112 | 2,91 |
| 0,2641 | 0,2176 | 2,81 |
| 0,5625 | 0,4455 | 2,91 |
| 0,6841 | 0,5409 | 3,08 |
| 0,8425 | 0,6575 | 3,09 |
| 0,9957 | 0,7733 | 3,19 |
| 1,1394 | 0,8816 | 3,28 |

K J.

10) [A. C. Rivett. Loc. cit. (1912)].

| | | |
|--------|--------|------|
| 0,1571 | 0,1372 | 3,95 |
| 0,3031 | 0,2595 | 3,80 |

K J.

| N moli w 1000 g. wody | n | K |
|--------------------------|--------|------|
| 0,4557 | 0,3818 | 3,75 |
| 0,6159 | 0,5101 | 3,85 |
| 0,7963 | 0,6567 | 4,09 |
| 0,9352 | 0,7698 | 4,26 |
| 1,1113 | 0,9127 | 4,46 |
| 1,2903 | 1,0527 | 5,17 |

Bromek potasu ujawnia znakomitą, taką samą, jak i chlorek, zgodność współczynnika K; możemy więc KBr., obok chlorku potasu, zaliczyć do elektrolitów prawie że idealnych. Dla jodku potasu zbyt mało mamy danych, osobliwie w silnych rozcieńczeniach; z pomiarów Rivetta wynika, że K dla mocniejszych stężeń wzrasta ze stężeniem, co również i u KBr daje się zauważyć, jakkolwiek w stopniu o wiele słabszym.

Na Cl.

| N moli w 1000 g. wody | n | K |
|--------------------------|---|---|
|--------------------------|---|---|

11) [H. Hausrath. Ann. d. Physik 9, 522 (1902)].

| | | |
|-----------|-----------|-------|
| 0,0003054 | 0,0002681 | 0,463 |
| 0,0008074 | 0,0007226 | 0,765 |
| 0,001386 | 0,001277 | 1,27 |
| 0,002160 | 0,002028 | 1,94 |
| 0,003326 | 0,003111 | 2,11 |
| 0,004723 | 0,004386 | 2,13 |
| 0,006095 | 0,005755 | 3,03 |
| 0,007450 | 0,007140 | 4,43 |
| 0,008785 | 0,008365 | 4,04 |

12) [H. Hausrath. Loc. cit. (1902)].

| | | |
|----------|-----------|-------|
| 0,000237 | 0,0002042 | 0,366 |
| 0,000667 | 0,000597 | 0,718 |
| 0,001789 | 0,001668 | 1,64 |

Na Cl.

| N moli w 1000 g. wody | n | K |
|--------------------------|----------|------|
| 0,003470 | 0,003306 | 3,00 |
| 0,006945 | 0,006785 | 8,03 |
| 0,01223 | 0,01166 | 4,64 |
| 0,01855 | 0,01740 | 3,92 |
| 0,02498 | 0,02317 | 3,65 |

13) [F. Flügel. Z. phys. Ch. 79, 577 (1912)].

| | | |
|----------|----------|------|
| 0,001119 | 0,001107 | 9,54 |
| 0,002132 | 0,002065 | 3,92 |
| 0,004598 | 0,004440 | 4,62 |
| 0,009179 | 0,008711 | 3,83 |
| 0,019089 | 0,017781 | 3,55 |

14) [H. Jahn (II). Loc. cit. (1907)].

| | | |
|----------|----------|------|
| 0,006471 | 0,006159 | 3,62 |
| 0,008407 | 0,007893 | 3,06 |
| 0,01042 | 0,00975 | 3,11 |
| 0,02137 | 0,01959 | 2,97 |
| 0,04236 | 0,03796 | 2,90 |
| 0,06307 | 0,05563 | 2,85 |
| 0,08354 | 0,07286 | 2,85 |
| 0,1049 | 0,0905 | 2,82 |

15) [E. H. Loomis. Wied. Ann. 51, 500 (1894)].

| | | |
|---------|---------|-------|
| 0,0100 | 0,00984 | 13,18 |
| 0,02001 | 0,01884 | 4,28 |
| 0,03002 | 0,02766 | 3,54 |
| 0,04004 | 0,03645 | 3,37 |
| 0,05005 | 0,04527 | 3,37 |
| 0,06006 | 0,05434 | 3,60 |
| 0,07011 | 0,06249 | 3,25 |
| 0,08015 | 0,07105 | 3,23 |
| 0,09020 | 0,07960 | 3,23 |
| 0,1002 | 0,08790 | 3,18 |
| 0,2008 | 0,1707 | 3,14 |

16) [H. Jahn (I). Loc. cit. (1905)].

| | | |
|---------|---------|------|
| 0,02520 | 0,02313 | 3,18 |
| 0,03803 | 0,03487 | 3,61 |

Na Cl.

| N moli w 1000 g. wody | n | K |
|---------------------------------------|---------|-------|
| 0,05035 | 0,04469 | 2,80 |
| 0,07582 | 0,06708 | 3,12 |
| 0,1004 | 0,08780 | 3,10 |
| 0,1505 | 0,1287 | 2,98 |
| 0,2011 | 0,1712 | 3,18 |
| 0,2528 | 0,2124 | 3,14 |
| 0,3010 | 0,2521 | 3,26 |
| 17) [F. M. Raoult. Loc. cit. (1898)]. | | |
| 0,03007 | 0,02923 | 10,72 |
| 0,05828 | 0,05362 | 3,34 |
| 0,1179 | 0,1023 | 3,07 |
| 0,2392 | 0,2042 | 3,43 |
| 0,4885 | 0,4161 | 4,29 |
| 1,000 | 0,8490 | 5,32 |
| 18) [A. G. Rivett. Loc. cit. (1912)]. | | |
| 0,1506 | 0,1291 | 3,03 |
| 0,3041 | 0,2585 | 3,61 |
| 0,4656 | 0,3899 | 3,76 |
| 0,6142 | 0,5128 | 4,05 |
| 0,7721 | 0,6419 | 4,25 |
| 0,935 | 0,779 | 4,59 |
| 1,089 | 0,913 | 5,03 |
| 1,231 | 1,043 | 5,62 |

Naogół, współczynnik K ma wartość stałą, całkiem zadawalającą. W bardzo wielkich rozcieńczeniach wzrasta według pomiarów Hausrath'a (11 i 12), natomiast spada według pomiarów Flügel'a; różnice są bardzo duże; na przykład, dla stężeń ok. $N=0,001$ z liczb Hausrath'a wynika $K=1,2$, z liczb zaś Flügel'a $K=9,5$. Ale nie trzeba zapominać, że w tak znacznych rozcieńczeniach drobne już błędy w pomiarze temperatury odbijają się silnie na wielkości K; błąd np. 1% w odczytaniu temperatury dla $N=0,001386$ (tabl. 11) zwiększa K z 1,27 na 1,71 czyli o 35%. Nie chcąc robić wyborów, pomieściliśmy oba sze-

regi doświadczeń, nadmieniając, że pomiary Flügel'a pochodzą z czasów późniejszych.

W stężeniach wyższych, począwszy od mniej więcej 0,5 mola NaCl w 1000 g. wody, spostrzegamy stopniowy wzrost K ze stężeniem.

• NaBr.

| N moli w 1000 g. wody | n | K |
|---------------------------------------|---------|-------|
| 19) [H. Jahn (I). Loc. cit. (1905)]. | | |
| 0,02542 | 0,02404 | 5,03 |
| 0,03810 | 0,03523 | 4,02 |
| 0,05382 | 0,04918 | 3,88 |
| 0,07907 | 0,07073 | 3,51 |
| 0,1015 | 0,0909 | 3,86 |
| 0,1539 | 0,1356 | 3,81 |
| 0,2027 | 0,1759 | 3,65 |
| 0,2527 | 0,2171 | 3,67 |
| 0,3053 | 0,2625 | 3,93 |
| 20) [A. C. Rivett. Loc. cit. (1912)]. | | |
| 0,1274 | 0,1150 | 4,51 |
| 0,3043 | 0,2681 | 4,77 |
| 0,4872 | 0,4261 | 5,25 |
| 0,6434 | 0,5616 | 5,66 |
| 0,9731 | 0,8709 | 8,14 |
| 1,1632 | 1,0568 | 10,12 |
| 1,3544 | 1,2476 | 12,57 |

Widzimy i tu, że K w stężeniach niskich i średnich zachowuje dość dobrze swą stałość, natomiast w wyższych wzrasta; wzrost ten rozpoczyna się już w stężeniu niższym (ok. 0,1 mola NaBr w 1000 g. wody) aniżeli dla NaCl (ok. 0,5 mola NaCl). Jest to objaw podobny do zaobserwowanego na KBr w stosunku do KCl. Przyczyna musi być ta sama, uboczna.

LiCl.

| N moli w 1000 g. wody | n | K |
|--------------------------|---|---|
|--------------------------|---|---|

21) [H. Jahn (II). Loc. cit. (1907)].

| | | |
|----------|----------|------|
| 0,006107 | 0,005823 | 3,69 |
| 0,008236 | 0,007754 | 3,18 |
| 0,01012 | 0,00946 | 3,03 |
| 0,02019 | 0,01866 | 3,23 |
| 0,03950 | 0,03625 | 3,69 |
| 0,06031 | 0,05439 | 3,48 |
| 0,08266 | 0,07464 | 3,92 |
| 0,1042 | 0,0931 | 3,80 |

22) [H. Jahn (I). Loc. cit. (1905)].

| | | |
|---------|---------|------|
| 0,02503 | 0,02406 | 7,16 |
| 0,03771 | 0,03529 | 4,78 |
| 0,05053 | 0,04637 | 4,00 |
| 0,07462 | 0,06838 | 4,48 |
| 0,09732 | 0,08788 | 4,14 |
| 0,1508 | 0,1318 | 3,53 |
| 0,2038 | 0,1792 | 4,11 |
| 0,2544 | 0,2250 | 4,66 |
| 0,2938 | 0,2665 | 6,28 |

23) [C. A. Rivett. Loc. cit. (1912)].

| | | |
|--------|--------|---------|
| 0,1067 | 0,0990 | 5,95 |
| 0,1988 | 0,1797 | 5,31 |
| 0,4027 | 0,3742 | 9,46 |
| 0,6072 | 0,5898 | 28,43 |
| 0,8306 | 0,8544 | — 34,06 |
| 1,004 | 1,074 | — 15,36 |
| 1,198 | 1,339 | — 10,47 |

Bardzo oryginalnie przedstawia się wynik obliczeń K dla chlorku litu; w roztworach rozcieńczonych stałość K nie ulega wątpliwości, jak to wynika z pomiarów Jahn'a (II z roku 1907), wykonanych o wiele dokładniej, niż pomiary tegoż autora z roku 1905. W miarę jednak, jak zwiększa się stężenie chlorku litowego, współczynnik K wzrasta dość szybko i wreszcie przechodzi w wartości odjemne, w tych bowiem punktach $n > N$ czyli $n_0 =$ odjemnej, t. j. ilość n jednego z jonów staje się

większa od ilości cząsteczek N, wyliczonej teoretycznie. Jest to oczywiście nonsens. Powód więc wzrastania K w stężeniach wyższych leży nie w naszym równaniu, lecz w niedokładności wyliczeń n, spowodowanej przez pewne zjawiska uboczne. Ponieważ ten wzrost jest minimalny dla KCl, nieco większy dla NaCl (od 1,23 mola w 1000 g. wody), a już wybitny dla LiCl (od 0,3 mola), powód więc musi powiększać się w tym samym kierunku; przypuszczamy, że tkwi on w uwadnianiu się jonów i w zmniejszaniu się stąd ilości wody „czynnej”; jon K łączy się z najmniejszą ilością wody, jon zaś Li z największą¹⁾. Sprawą tą zajmiemy się oddzielnie.

B. Z danych przewodnictwa elektrolytycznego.

Stężenia jonu, c, i cząsteczek niezdysojowanych, c₀, (oba w 1000 cm³ roztworu) obliczamy według znanych równań:

$$c = \frac{\alpha}{v} \text{ i } c_0 = \frac{1-\alpha}{v},$$

gdzie α oznacza stopień jonizacji, wyprowadzony na zasadzie równania Arrhenius'a (2), zaś v objętością roztworu, zawierającą 1 gramocząsteczkę elektrolitu.

Tak otrzymane liczby dla c i c₀ wprowadzamy do równania 15. Poniżej podajemy wyniki obliczeń K dla soli: KCl, KBr, KJ, NaCl i LiCl; korzystaliśmy z pomiarów F. Kohlrausch'a i M. G. Maltby'ego oraz F. Kohlrausch'a i H. Steinwehr'a. Dla porównania przytoczyliśmy w jednym przypadku również współczynnik K, wyliczony według równania Ostwald'a (1). Liczba m oznacza normalność roztworu. Wszystkie pomiary odnoszą się do temp. 18° C.

¹⁾ Z obfitej literatury przytaczamy choćby tylko dane E. H. Riesenfeld'a i B. Reinhold'a (Z. phys. Ch. **66**, 672 (1909)); według nich ilość moli wody, związanych z 1 gramjonem, wynosi: dla K — 22, dla Na — 70, zaś dla Li — 158.

KCl¹⁾. $\mu_{\infty} = 130,11$

| m — norm. | α | K — Ostwald'a | K — nasze |
|-----------|----------|---------------|-----------|
| 0,001 | 0,979 | 0,0450 | 4,56 |
| 0,002 | 0,971 | 0,0646 | 4,14 |
| 0,005 | 0,956 | 0,104 | 3,68 |
| 0,01 | 0,941 | 0,150 | 3,37 |
| 0,02 | 0,922 | 0,218 | 3,12 |
| 0,05 | 0,890 | 0,358 | 2,85 |
| 0,1 | 0,861 | 0,534 | 2,74 |
| 0,2 | 0,830 | 0,809 | 2,68 |
| 0,5 | 0,787 | 1,46 | 2,71 |
| 1,0 | 0,755 | 2,33 | 2,81 |
| 2,0 | 0,712 | 3,51 | 2,78 |
| 3,0 | 0,679 | 4,31 | 2,68 |

Współczynnik K — Ostwald'a wzrasta w sposób znaczny (prawie 100 krotnie) ze stężeniem, co stwierdzono na wszystkich innych elektrolitach; nasz zaś obniża się nieco dla silnych rozcieńczeń, by następnie od 0,05 do 3 norm. zatrzymać się na jednakowej wartości ok. 2,75. Należałoby oczekiwać, że dla tak idealnego elektrolitu, jakim okazał się KCl, współczynnik K powinien pozostać stałym nawet w większych rozcieńczeniach, tak jak to miało miejsce z danymi kryoskopowymi. Jeśli tak nie jest, powodu musimy doszukiwać się w jakimś czynniku ubocznym, powodującym zmianę w obliczaniu α według równania 2.

Już dawniej, by uzgodnić równanie Ostwald'a z pomiarami na drodze elektrolitycznej, starano się wprowadzić podobne czynniki (p. część histor.); niestety, trudności niepomierne sprawiał fakt, że K — Ostwald'a wzrasta ze stężeniem; stąd mniemano, że i stopień jonizacji elektrolitu musi wzrastać w tym samym kierunku; przypuszczano więc, jakoby w miarę powiększania się koncentracji zwiększała się np. i ruchliwość jonów, co byłoby wielce osobliwe.

¹⁾ F. Kohlrausch i M. G. Maltby. Wiss Abh. d. phys. chem. Reichs — ans 3, 157 (1900) oraz Z. phys. Ch. 36, 750 (R.).

Z tego to powodu żadne z wyjaśnień „odstępstwa od prawa Ostwald'a“ nie dopisywało. Natomiast z naszym K sprawa się ma wręcz przeciwnie: współczynnik ten spada ze stężeniem; ruchliwość więc jonu winna się zmniejszać w tymże samym kierunku, co jest całkiem zrozumiałe. Tematem powyższym zajmiemy się w jednym z następnych komunikatów.

KBr. ²⁾ $\mu_{\infty} = 132,30$

KJ. ²⁾ $\mu_{\infty} = 131,07$

| m — norm. | α | K | m — norm. | α | K |
|-----------|----------|------|-----------|----------|------|
| 0,001 | 0,978 | 4,41 | 0,001 | 0,978 | 4,41 |
| 0,002 | 0,970 | 4,03 | 0,002 | 0,970 | 4,03 |
| 0,005 | 0,955 | 3,57 | 0,005 | 0,956 | 3,66 |
| 0,01 | 0,940 | 3,31 | 0,01 | 0,942 | 3,43 |
| 0,02 | 0,921 | 3,08 | 0,02 | 0,924 | 3,21 |
| 0,05 | 0,890 | 2,87 | 0,05 | 0,895 | 3,03 |
| 0,1 | 0,863 | 2,78 | 0,1 | 0,870 | 2,97 |
| 0,2 | 0,834 | 2,77 | 0,5 | 0,810 | 3,15 |
| 0,5 | 0,796 | 2,87 | 1,0 | 0,790 | 3,48 |

Naogół, bromek i jodek potasu ujawniają podobną stałość i podobny spadek K, co i chlorek; to samo mieliśmy i z danymi kryoskopowemi.

NaCl. ³⁾ $\mu_{\infty} = 108,99.$

LiCl. ³⁾ $\mu_{\infty} = 98,88.$

| m — norm. | α | K | m — norm. | α | K |
|-----------|----------|------|-----------|----------|------|
| 0,001 | 0,977 | 4,21 | 0,001 | 0,976 | 4,03 |
| 0,002 | 0,968 | 3,77 | 0,002 | 0,967 | 3,65 |
| 0,005 | 0,952 | 3,34 | 0,005 | 0,950 | 3,19 |
| 0,01 | 0,935 | 3,03 | 0,01 | 0,932 | 2,88 |
| 0,02 | 0,914 | 2,80 | 0,02 | 0,909 | 2,63 |
| 0,05 | 0,878 | 2,54 | 0,05 | 0,871 | 2,37 |

²⁾ F. Kohlrausch i H. Steinwehr. Sitz. ber. d. Ak. d. Wiss. zu Berlin. 1902, str. 585.

³⁾ F. Kohlrausch i H. Steinwehr. Wiss Abh. d. phys. techn. Reichsanstalt, 3, 157 (1900) (ief. 2, phys. Ch. 36, 750).

| | | | | | |
|-----|-------|-------|-----|-------|-------|
| 0,1 | 0,844 | 2,37 | 0,1 | 0,833 | 2,18 |
| 0,2 | 0,805 | 2,25 | 0,2 | 0,788 | 2,01 |
| 0,5 | 0,743 | 2,08 | 0,5 | 0,715 | 1,78 |
| 1 | 0,682 | 1,89 | 1 | 0,641 | 1,54 |
| 2 | 0,595 | 1,56 | 2 | 0,537 | 1,19 |
| 3 | 0,518 | 1,25 | 3 | 0,458 | 0,940 |
| 5 | 0,392 | 0,807 | 5 | 0,337 | 0,605 |
| | | | 10 | 0,114 | 0,134 |

Tu spostrzegamy jeszcze większy spadek K ze stężeniem; porównywując szeregi K dla KCl , $NaCl$ i $LiCl$, widzimy najłagodniejszy spadek K dla chlorku potasu, silniejszy dla chlorku sodu, a najsilniejszy dla chlorku litu, w tym samym szeregu ustawiliśmy te trzy sole pod względem stałości K z pomiarów kryoskopowych.

4. **Wnioski.** Znakomita niezmiennosc współczynnika K dla roztworów rozcieńczonych w pomiarach kryoskopowych wskazuje najwyraźniej, że równanie nasze:

$$\frac{c^{\frac{1}{3}}}{c_0} = K$$

est niewątpliwie słuszne, z elektrolitów, jakie nam tu służyły do obliczeń, chlorek potasu można uznać za elektrolit doskonały, idealny, gdyż w bardzo szerokich granicach rozcieńczenia dobrze odpowiada równaniu powyższemu. Odstępstwa w stężeniach wyższych dla chlorku sodu, a jeszcze bardziej dla chlorku litu, nie mają swej przyczyny w równaniu naszym, lecz w niedokładnym wyliczaniu c i c_0 z danych kryoskopowych; dowodzą tego odjemne wartości K dla chlorku litu, spowodowane przez odjemne wartości c_0 ; w dotychczasowych sposobach wyliczenia c i c_0 należy więc wprowadzić poprawki, których wpływ wzrastać musi od KCl , przez $NaCl$ ku $LiCl$.

Należałoby oczekiwać, że i pomiary przewodnictwa elektrolitycznego doprowadzą do tych samych, co wyżej, wyników, przynajmniej dla tak doskonałego elektrolitu, jakim się okazał chlorek potasu. I w pewnym stopniu oczekiwania się sprawdziły: współczynnik K dla KCl dał wartości dość stałe w szerokich nawet granicach, a tylko dla rozcieńczeń sil-

nych spadał nieznacznie, co w wyższym stopniu powtórzyło się dla NaCl i LiCl. Przyczyny tych odstępstw w rozcieńczeniach silnych musimy i tu doszukiwać się w niedoskonałości wyliczeń stopnia dysocjacji; równanie Arrhenius'a 2 musi uleść poprawce.

Nie uważamy zadania naszego za ukończone; dopiero, gdy inne czynniki uboczne, jak uwodnienie jonów, asocjacja, zmiany ruchliwości jonów wskutek tarcia wewnętrznego i t. d. będą uwzględnione, zbliżymy się do rozwiązania tak złożonego tematu, jakim jest stan elektrolitów w roztworach. Równanie nasze będzie podstawą, na której dalszą budowę prowadzić zamierzamy.

Warszawa.

Uniwersytet, Zakład chemiczny.

RÉSUMÉ.

K. Jabłczyński et F. J. Wiśniewski:

La loi de l'équilibre des électrolytes forts.

Communication annoncée le 2.I. 1918.

Présentée par St. J. Thugutt.

En 1888 Ostwald et presque en même temps Planck ont donné une loi de l'équilibre connue sous le nom de „la loi de dissolution“ qui exprime l'état des électrolytes dissous et qui s'exprime par l'équation suivante

$$\frac{n^2}{n_0} = K$$

où n est la densité de l'un des ions positifs ou négatifs, et n_0 la densité des molécules non dissociés; K est une constante.

L'expérience basée sur la mesure de la conductibilité a montré que la loi des équilibres énoncée par Ostwald et Planck ne se justifie que pour les électrolytes faibles comme le sont par exemple les acides organiques, mais qu'elle ne rend absolument pas compte de l'état des électrolytes forts, car le rapport K au lieu d'être constant, croît avec la concentration de l'électrolyte.

De plus, tous les efforts pour rendre cette loi conforme à l'expérience, n'ont abouti à rien. En se basant sur la proposition que le mouvement d'un ion dans un milieu d'autres ions n'a que deux paramètres indépendants à cause du champ électrique produit par les ions du milieu, les auteurs ont déduit la loi de l'équilibre qui s'exprime par l'équation:

$$\frac{n^{\frac{4}{3}}}{n_0} = K$$

où n , n_0 , K ont la même signification qu'auparavant. Cette loi fut trouvée conforme par les auteurs avec les mesures cryoscopiques pour les électrolytes forts.

On s'est borné pour le moment aux sels KCl , $NaCl$, $LiCl$, pour lesquels on a trouvé que le rapport K est constant dans des limites assez grandes; spécialement ceci se vérifie pour KCl dans les limites de 0,001 mol par 1000 g. jusqu'à 3,3 mol par 1000 g. de sorte qu'on peut le désigner comme un électrolyte parfait. Les sels $NaCl$ et $LiCl$ montrent des petites déviations qui seront expliquées ultérieurement.

Varsovie. Institut Chimique de l'Université.

SPIS WYDAWNICTW Towarzystwa Naukowego Warszawskiego.

I. Sprawozdania z posiedzeń Tow. Nauk. Warsz. za lata:

- r. I (1908), r. II (1909), r. III (1910), r. IV (1911), r. V (1912), r. VI (1913),
r. VII (1914), r. VIII (1915), r. IX (1916).

II. Prace Wydziału I-go:

- Nr. 1. Kazimierz Nitsch: Z historii polskich rymów. 1912.
Nr. 2. Kazimierz Wóycicki: Wiersz „Barbary Radziwiłłówny“ A. Fe-
lińskiego. 1912.
Nr. 3. Tytus Benni: Samogłoski polskie. 1912 r.
Nr. 4. Kazimierz Wóycicki: Historia literatury i poetyka. 1914.
Nr. 5. Kazimierz Wóycicki: Ośmiozłogowiec trocheiczny polski.
1916.
Nr. 6. Kazimierz Wóycicki: Wypiański i Szujski. 1917.
Nr. 7. Tytus Benni: Metoda palatograficzna w zastosowaniu do spółgło-
sek polskich. 1917.

III. Prace Wydziału II-go:

- Nr. 1. Henryk Konic: Materiały do dziejów Komisji Rządzącej. 1910.
Nr. 2. Ig. Tad. Baranowski: Materiały do dziejów wsi polskiej. 1910.
Nr. 3. Ig. Tad. Baranowski: Księgi referendarskie. 1910.
Nr. 4. Witold Schreiber: Badania nad antropologią dzieci chrześcijań-
skich, żydowskich i karaimskich w Galicyi. 1910.
Nr. 5. Bronisław Bouffał: Teorya odpowiedzialności organów władzy
administracyjnej we współczesnem prawie politycznem. 1911.
Nr. 6. Stanisław Poniatowski: O wpływie błędów obserwacyjnych na
wskaźniki antropologiczne. 1912.
Nr. 7. Jan Jakubowski: Studya nad stosunkami narodowościowymi na
Litwie przed Unią Lubelską. 1912.
Nr. 8. Aleksander Kraushar: W sprawie fundacyi naukowej T-wa im.
Józefa Aleksandra Jabłonowskiego, wojewody nowogrodzkiego
w Lipsku. 1912.
Nr. 9. Edward Bogusławski: Dowody autochtonizmu Słowian na
przeźrzeni, zajmowanej przez nich w wiekach średnich. 1912.
Nr. 10. Ludomir Sawicki: Studya nad Abisynią. 1913.
Nr. 11. Kazimierz Wachowski: Jomsborg. 1914.

- Nr. 12. Kazimierz Konarski: Polska przed odsieczą wiedeńską r. 1683. 1914.
- Nr. 13. Edward Trojanowski: Rodowód godła herbowego Warszawy. 1917.
- Nr. 14. Leon Kozłowski: Badania archeologiczne na górze Klin w Iwanowicach, pow. Miechowskiego. 1917.
- Nr. 15. Studya nad dziejami prawa polskiego prywatnego. 1917.
- I. Leon Babiński: O sposobach utwierdzenia działów spadkowych na podstawie praktyki ksiąg sądowych wielkopolskich z końca XIV i początku XV wieku.
- II. Roman Kuratów-Kuratowski: O zdolności cywilnej kobiet zamężnych w Małopolsce w w. XIV.

IV. Prace Wydziału III-go:

- Nr. 1. Z. Weyberg: Syntezy pirogenetycznych glinokrzemianów zasadowych. 1908.
- Nr. 2. Władysław Janowski: Współczesne metody badania serca. 1910.
- Nr. 3. Maryan Eiger: Topografia zwojów nerwowych wewnątrzsercowych u świnki morskiej, myszy białej i człowieka. 1911.
- Nr. 4. Edward Loth: Badania antropologiczne nad mięśniami murzynów. 1913.
- Nr. 5. Jan Czekanowski: Zarys metod statystycznych w zastosowaniu do antropologii. 1913.
- Nr. 6. Stanisław Poniatowski: Badania antropologiczne nad kością skokową. 1913.
- Nr. 7. Jan Lewiński: Utwory dyluwalne i ukształtowanie powierzchni przedlodowcowej dorzecza Przemszy. 1914.
- Nr. 8. Bronisław Rydzewski: Próba charakterystyki paleobotaniczne Dąbrowskiego Zagłębia węglowego. 1915.
- Nr. 9. Wacław Roszkowski i Anzelma Żebrowska. O budowie pochewek prącia u błotniarek (*Limnaea Lam.*). 1915.
- Nr. 10. Stanisław Pawłowski: Ze studyów nad zlodowaceniem Czarnohory. 1915.
- Nr. 11. Jan Tur: Nowe badania nad rozwojem układu nerwowego potworów płatyneurycznych. 1915.
- Nr. 12. Jan Krassowski: O ruchu planetoid typu $\frac{3}{4}$ (Thule). 1916.
- Nr. 13. January Kołodziejczyk: Stosunki florystyczne jeziora Świtezi. 1916.
- Nr. 14. Jadwiga Loth-Niemirycz: Badania anatomiczne i antropologiczne nad kanałem wyrostków poprzecznych (*canalis transversarius*) kręgów szyjowych człowieka i małp. 1916.
- Nr. 15. W. Pogorzelski: Badania teoretyczne ilości ciepła, otrzymywanych na kuli ziemskiej, z uwzględnieniem strat promieniowania w atmosferze. 1916.
- Nr. 16. Jan Lewiński: Z morfologii i geologii stepów czarnomorskich 1916.

- Nr. 17. Jan Tur: Badania nad rozwojem *Chalcides lineatus* Leuck. 1916.
 Nr. 18. Janusz Domaniewski: Fauna Passeriformes okolic Saratowa. 1916.
 Nr. 19. Henryk Raabe: Pokolenia jesienne *Amoebidium parasiticum*. 1916.
 Nr. 20. Jan Samsonowicz: Utwory dewońskie wschodniej części gór Świętokrzyskich. 1917.
 Nr. 21. Gustaw Potworowski: Studya teratogenetyczne. 1917.
 Nr. 22. Stanisław Sumiński: O budowie i rozwoju narządów kopulacyjnych samczych u *Anax imperator* Leach. (Odonata, Aeschninae). 1917.
 Nr. 23. Stanisław Małkowski: O wydmach piaszczystych okolic Warszawy. 1917.
 Nr. 24. Edward Loth: Odmiany tętnicy szyjnej głębokiej (a. cervicalis profunda) i tętnicy szyjnej wstępującej (a. cervicalis ascendens). 1917.
 Nr. 25. Jan Tur: „Nić osiowa” i „czop metastomalny” w rozwoju owodniowców (Amniota). Studium embryologiczno-porównawcze. 1917.

V. Wydawnictwa Wydziału I-go:

- Nr. 1. Aleksander Brückner: Jana hr. Potockiego prace i zasługi naukowe. 1911.
 Nr. 2. Prace Komisji do badań nad historią literatury i oświaty. Tom I-szy 1914.
 Nr. 3. Kazimierz Wóycicki: Forma dźwiękowa prozy polskiej i wiersza polskiego. 1912.
 Nr. 4. Manfred Kridl: Listy Juliusza Słowackiego. 1915
 Nr. 5. Maurycy Mann: „Poganka” Narcyzy Żmichowskiej. 1916.
 Nr. 6. Stanisław Słoński: Psalterz Puławski. 1916.

VI. Wydawnictwa Wydziału II-go:

- Nr. 1. Władysław Konopczyński: Dyaryusze sejmowe z w. XVIII-go i Dyaryusz sejmu z roku 1748. Tom I—II. T. I—1911. T. II—1912.
 Nr. 2. Marcei Handelsman: Dyaryusze Sejmów Księstwa Warszawskiego. Zeszyt I. Dziennik posiedzeń izby poselskiej sejmu roku 1809. 1913.
 Nr. 3. Teodor Wierzbowski: Przywileje królewskiego miasta sfołecznego Starej Warszawy, 1376 — 1772. 1913.

VII. Wydawnictwa wydziału III-go:

- Nr. 1. Władysław Gorczyński: Materyały do poznania opadów w Królestwie Polskiem. 1912.
 Nr. 2. Edward Flatau: Migrena. 1912.
 Nr. 3. Paleontologia Ziem Polskich. № 1. Józef Siemiradzki: Gąbczaki jurajskie ziem polskich. 1913.
 Nr. 4. Władysław Gorczyński: Materyały, zebrane w r. 1911 na stacjach Sieci Meteorologicznej Warszawskiej. 1913.

- Nr. 5. Zygmunt Wóycicki: Obrazy roślinności Królestwa Polskiego. — 1912 — 17 r.
- Nr. 6. Henryk Dziedzicki: Atlas organów rozrodczych u Mycetophilidae. 1915 r.
- Nr. 7. Edward Flatau: Prace z pracowni neurobiologicznej. T. I. 1916.
- Nr. 8. Kazimierz Stołyhwo: Prace z Pracowni antropologicznej. T. I 1916.
- Nr. 9. Bolesław Rychłowski: Materiały do Hydrologii Król. Polsk. i ziem przyległych. 1917.

VIII. Roczniki Tow. Nauk. Warsz.

Rok VI (1913), rok VII (1914), rok VIII (1915), rok IX (1916).

OD REDAKCYI.

1. „Sprawozdania” wychodzą w postaci zeszytów miesięcznych i zawierają protokoły posiedzeń naukowych Wydziałów T-wa, drukowane z zachowaniem oddzielnej paginacji dla każdego Wydziału. W miesiącach: lipcu, sierpniu i wrześniu „Sprawozdania” nie wychodzą.

2. Obok działu naukowego, obejmującego nadewszystko: komunikaty, jako też pokazy naukowe oraz dyskusje, w „Sprawozdaniach” podaje się nadto listę obecności oraz, w miarę potrzeby, streszczenie protokołu załatwianych na posiedzeniach spraw bieżących.

Obok komunikatów wygłaszanych na posiedzeniach wedle porządku dziennego, mogą być drukowane również i prace nadsyłane, o ile pochodzą one od członków T-wa w odpowiednich Wydziałach i o ile otrzymane rękopisy gotowe są do druku.

3. Poszczególne artykuły nie powinny w „Sprawozdaniach” przekraczać zakresu 2 arkuszy druku. W przeciwnym razie winny być drukowane w charakterze rozpraw naukowych w serii „Prac” odpowiedniego Wydziału w „Sprawozdaniach” zaś podaje się wzmiankę protokółną.

4. Komplet wydanych w ciągu roku zeszytów „Sprawozdań” stanowi rocznik, uzupełniony dodaniem zeszytu Sprawozdania rocznego z działalności T-wa oraz karty okładkowej i spisu rzeczy.

5. Komunikaty jako też objaśnienia pokazów drukuje się, stosownie do życzenia autorów, wraz ze streszczeniami w jednym z czterech języków obcych: francuskim, angielskim, włoskim lub niemieckim.

6. Na koszt redakcyi mogą być umieszczane w „Sprawozdaniach”, tylko rysunki tekstowe, o ile nadają się do reprodukcji cynkograficznej.

7. Do czasu ustalenia się pisowni polskiej przestrzega się zasad pisowni Akademii Umiejętności w Krakowie. Wyjątki w tym względzie czyni się jedynie dla autorów prac z zakresu językoznawstwa, o ile nietykalność pisowni została przez nich osobiście zastrzeżona.

8. Przemówienia w dyskusyi składa się sekretarzom Wydziałów, na posiedzeniu. Teksty przemówień w dyskusyi, nadsyłane po posiedzeniu, drukowane nie będą. Rękopisy komunikatów oraz objaśnienia, dotyczące pokazów, należy składać najpóźniej po upływie tygodnia po odbytem posiedzeniu; w przeciwnym razie w „Sprawozdaniach” podaje się tylko tytuł. W tym terminie autorowie winni dostarczyć gotowych klisz cynkograficznych.

9. Autorowie drukowanych w „Sprawozdaniach“ prac otrzymują bezpłatnie 100 zwykłych odbitek łącznie z protokołem ewentualnej dyskusji i streszczeniem w języku obcym. Na żądanie większej liczby odbitek, wyrażone na rękopisie oraz na ostatniej korekcie, mogą otrzymać większą ich ilość, ponosząc koszty broszurowania.

10. Materiał, przeznaczony do druku, winien być pisany na jednej stronie, z pozostawieniem marginesu i wolnego miejsca przed tytułem do notat redakcyjnych.

11. Podkreślenia: Nazwiska, wyrazy lub zdania, które autor chce mieć wydrukowane czcionkami rozstawionymi, należy podkreślać linią punktową. Nazwy techniczne, gatunkowe i t. d. wyróżnia się w druku kursywą, w rękopisie zaś podkreśla się linią pojedynczą. Wyrazy lub znaki wyjątkowego znaczenia, mające być wydrukowane czcionkami grubymi należy podkreślać linią podwójną.

12. Autorowie winni zwracać drukarni przysyłane im korekty w możliwie krótkim czasie; mają też prawo, w przypadkach wyjątkowych, żądać od drukarni przysłania powtórnej korekty. Autorowie zamiejscowi otrzymują tylko jedną korektę. Na ostatniej korekcie autor winien położyć swój podpis oraz wyrazić życzenie co do ilości oddzielnych odbitek.

Cena rocznika w prenumeracie wynosi **rb. 4**; cena każdego pojedynczego zeszytu **kop. 50**.