

CHEMIK POLSKI

CZASOPISMO

POŚWIĘCONE WSZYSTKIM GAŁĘZIOM CHEMII
TEORETYCZNEJ I STOSOWANEJ

Nr 13.

1 lipca 1909.

Rok IX.

Termochemia kwasu azotawego.

Przez Wojciecha Świętosławskiego.

W poprzednich pracach ¹⁾ naszych przeprowadziliśmy systematyczną analizę związków organicznych, kierując się zasadą układania ogólnych równań spalania. W tych ostatnich wyodrębniliśmy szereg składników, wykazując, że każdy taki składnik odpowiada pewnemu wiązaniu atomowemu, czyli go tak lub inaczej „charakteryzuje”. Składniki te nazwaliśmy termochemicznymi charakterystykami, udowodniając przytem, że bywają one stałe lub zmienne. Do pierwszych należą charakterystyki wiązań nasyconych, do drugich—nienasyconych. Analiza nasza wykazała, że nienasycone wiązania należą do funkcji zmiennych, że podlegają one jednemu ogólnemu prawu: ciepło tworzenia się ich wzrasta wraz ze zwiększeniem wagi atomowej, oraz wraz z „obciążaniem” najbliższej sfery atomów lub rodników, które otaczają badane nienasycone wiązanie. Mówiąc krócej, wyniki naszych badań dowiodły, że istnieje w głębi drobin y zjawisko przyciągania atomów i specyficzne to prawo ciążenia pozwoliło nam przeprowadzić syntezę związków organicznych, opierając ją jedynie na zasadzie tego dynamicznego wpływu, jakie wywiera najbliższa sfera atomów na wiązania nienasycone.

Musimy tu jednak zaznaczyć, że badania nasze polegały na określaniu charakterystyk wiązań nienasyconych drogą odejmowania charakterystyk stałych od drobinowego ciepła spalania badanych ciał. Metoda ta dawała rezultaty zadawalające w wypadkach, gdy ogólny błąd doświadczenia nie przekraczał 1,00 Kal. Dokładność tę posiadają dane dla ciał, drobinowe ciała spalania których nie przewyższa liczby 500,00 Kal. Analiza ciał bardziej złożonych, drobinowe ciepło spalania których częstokroć

¹⁾ Chemik Polski (1908) № 14—16, № 23; (1909) № 9—12. Żurn. Russk. F.-Ch. Obszcz. 40 (1908); 41 (1909). Zeit. f. Phys. Ch. 65 (1909).



przewyższa 1500,00 Kal., nie mogła w sposób ścisły wykazać zmienności wiązań atomowych, to też otrzymane w tych wypadkach funkcyje posiadały dla nas wartość czynników kontrolujących.

Chcąc jednak wykazać, że sformułowane przez nas prawo zmienności wiązań atomowych posiada charakter ogólny, i da się udowodnić wszędzie, gdzie drobina zawiera wiązania nienasycone, byłem zmuszony opracować taką metodę badań, któraby dawała możność bezpośredniego określania przyrostów ciepła tworzenia się wiązań atomowych, oraz by dokładność doświadczenia przewyższała dokładność obliczeń charakterystyk z odpowiednich równań spalania. Tym sposobem zdążaliśmy do naszego celu nie tylko zmieniając metodę badań, lecz usuwając w założeniu podejrzenia, że otrzymane przyrosty są wynikiem błędów doświadczenia lub też matematycznych obliczeń.

Określmy warunki konieczne do osiągnięcia naszego celu. Chodzi tu przede wszystkim o to, by schemat badanej reakcyi zawierał jedną tylko funkcyję zmienną, t. j. by sprawa chemiczna polegała na niszczeniu wiązania nasyconego (a więc w szeregu homologów wielkości stałej), oraz utworzeniu wiązania nienasyconego (funkcyi zmiennej), lub też odwrotnie; by, niszcząc wiązanie nienasycone, dojść do utworzenia wiązania nasyconego. Myśl tę wyjaśnimy na konkretnym przykładzie. Wyobraźmy sobie, że badamy reakcyę:



która polega na usunięciu nasyconego wiązania atomowego ($X-Y$) i osadzeniu na miejsce pierwiastka Y rodnika Z . Przypuśćmy przytem, że ($X-Z$) należy do wiązań nienasyconych, wówczas, badając kalorymetrycznie szereg homologicznych reakcyi:

$$R.(X-Y)+(Z-U)=R.(X-Z)+(Y-U)\dots+Q \text{ Kal.}$$

$$R_1.(X-Y)+(Z-U)=R_1.(X-Z)+(Y-U)\dots+Q_1 \text{ Kal.}$$

$$R_2.(X-Y)+(Z-U)=R_2.(X-Z)+(Y-U)\dots+Q_2 \text{ Kal. i t. d.}$$

wybierając przytem rodniki tak, by $R < R_1 < R_2 \dots < R_n$, powinniśmy otrzymać:

$$Q < Q_1 < Q_2 < Q_3 \dots < Q_n$$

ponieważ wiązania ($Z-U$) i ($Y-U$) wchodzą do równań naszych jako stałe wielkości, wiązanie ($X-Y$) nie zmienia się w szeregu homologicznym $R.(X-Y)$, $R_1.(X-Y)$, $R_2.(X-Y)$ i t. d. jako wiązania nasycone; — pozostaje zatem wiązanie nienasycone ($X-Z$), które według naszego założenia powinno się zmieniać i wzrastać wraz ze wzrostem wagi drobinowej (a więc przy przejściu od rodnika R do R_1 , R_2 i t. d.). Gdyby się wreszcie okazało w istocie, że $Q < Q_1 < Q_2 \dots Q_n$, byłoby to niezbitym dowodem, że obserwujemy bezpośrednio przyrosty ciepła tworzenia się nienasyconego wiązania ($X-Z$)= ξ . Czyli:

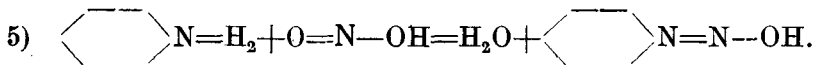
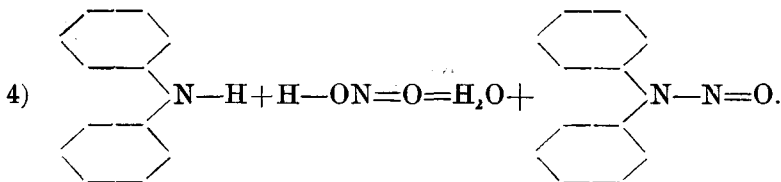
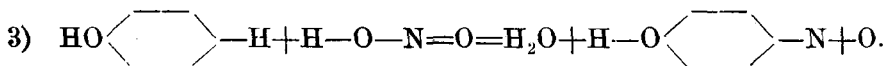
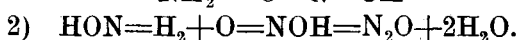
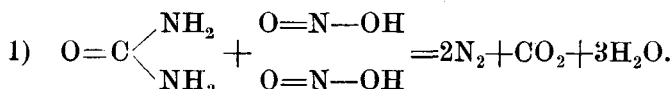
$$\Delta Q_1 = Q_1 - Q = \Delta \xi_1$$

$$\Delta Q_2 = Q_2 - Q = \Delta \xi_2$$

$$\Delta Q_3 = Q_3 - Q = \Delta \xi_3 \text{ i t. d.}$$



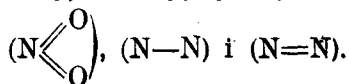
Przechodząc do wykonania zakreślonych powyżej badań, obraliśmy reakcyę kwasu azotawego z wiązaniami nasyconemi (C—H) oraz (N—H) (aminy, fenole i inne). Nie potrzebujemy dodawać, jak wielką jest różnorodność tych reakcyi, oraz możliwych tu modyfikacyi. Niżej podajemy schematy zbadanych procesów, zaznaczając, że badania innych schematów są już w toku.



Wyżej podane schematy wykazują, że przy pomocy zwykłego kalorymetru Thomsena jesteśmy w stanie przejść od zupełnego spalania ciał reagujących $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 2\text{HONO}]$ przez spalanie częściowe $(\text{H}_2\text{NOH} + \text{ONOH})$ do spalania dwóch wiązań $[(\text{N}=\text{H}_2) + \text{O}=\text{N}-\text{OH}]$ lub nawet wiązań pojedynczych (N—H) i (C—H). Niżej w bardzo pobieżnem streszczeniu podajemy szereg prac, przeprowadzonych w obranym przez nas kierunku.

Prócz potwierdzenia ogólnych praw kierujących zmiennością wiązań atomowych, uwydatnionych tu ze znacznie większą ścisłością, niż w pracach naszych poprzednich, otrzymane ciepła reakcyi dają nam oręż do poznania termochemicznych charakterystyk wiązań (N—O), (N=O), (N=N) i (N—N). Teoretyczne znaczenie tych funkcji jest znaczne, ponieważ wykrywają one cały szereg nieznanych dotychczas dynamicznych własności azotu i jego połączeń.

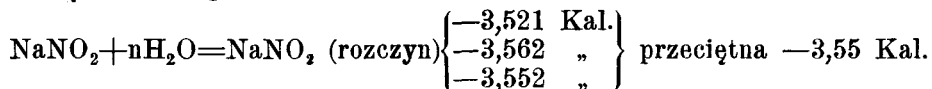
Krótkie zreferowanie teoretycznych wyników niniejszej pracy nie jest możliwem, ponieważ pociąga za sobą przeprowadzenie ogólnej analizy związków azotowych. Poprzestaniemy na tem miejscu jedynie na wykazaniu, że badania nasze potwierdziły w sposób nader wybitny główne założenia nasze, zaś w jednym z bliższych referatów mamy nadzieję streścić ogólne wyniki badań naszych w zakresie związków azotowych, podając ogólną syntezę tych związków, opartą na zasadzie dynamicznych wpływów sfery, otaczającej wiązania nienasycone (C—N), (C=N), (C≡N), (N=O),



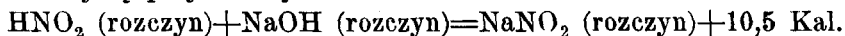
1. Ciepło rozpuszczania, ciepło zobojętniania i ciepło rozkładu kwasu azotawego.

Przez W. Świątosławskiego i St. S. Szczogolewa.

Rozpoczynając nasze pomiary ciepła reakcyi kwasu azotawego z szeregiem ciał organicznych, byliśmy zmuszeni zbadać uprzednio procesy uboczne towarzyszące głównemu procesowi. Do nich należy ciepło rozpuszczania określone przez nas:



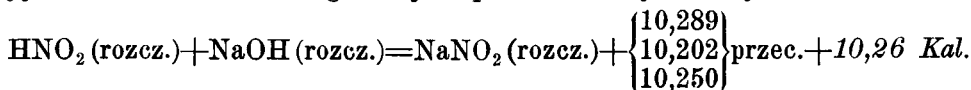
oraz ciepło zobojętniania kwasu azotawego. Dla tego ostatniego podaje Berthelot cyfrę przybliżoną:



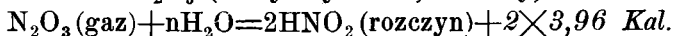
Chcąc ją bezpośrednio oznaczyć, rozpuszczaliśmy NaNO_2 w rozcieńczonym kwasie solnym, znając przytem ciepło dysolucyi nitrytu oraz stałą zobojętniania kwasu solnego (13,700 kal.), użyliśmy dla oznaczenia ciepła zobojętniania kwasu azotawego wzór:

$$X = K + (Q - q),$$

w którym $K = 13,700 \text{ Kal.}$ Q ciepło rozpuszczania azotynu w wodzie $Q = -3,55 \text{ Kal.}$ q ciepło dysolucyi nitrytu w kwasie solnym, X ciepło zobojętniania kwasu azotawego. Tym sposobem otrzymaliśmy:



Używając stężonych roztworów kwasu solnego, oczywiście mogliśmy spowodowywać rozkład kwasu azotawego, prowadząc przytem kalorymetryczny pomiar i analizując w pewnych odstępach czasu zawartość kalorymetru, byliśmy w stanie oznaczyć ciepło rozkładu HONO . W niniejszem podajemy jedynie wyniki badań naszych. Okazuje się, że gwałtowne wydzielanie się gazów spowodowuje proces endotermiczny. Odpowiada on ciepłu rozpuszczania N_2O_3 (niedysocjowanej drobiny) w wodzie:



o ile jednak rozkład kwasu azotawego nie jest gwałtownym, wówczas ciepło procesu równem jest zeru. Nap.

Ciepło procesu w małych kaloryach

Część rozłożonego nitrytu

1,90 kal.

$\frac{1}{34}$ mol. NaNO_2

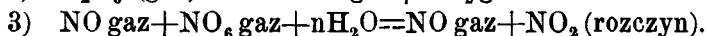
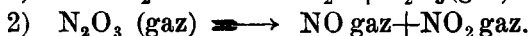
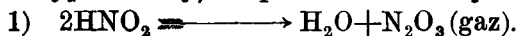
0,00 „

$\frac{1}{183}$ „ „

0,00 „

$\frac{1}{253}$ „ „

Przypuszczamy, że proces składa się z trzech faz:



t. j. początkowo wydziela się tlenek N_2O_3 , który dysocjuje na NO i NO_2 ; ten ostatni rozpuszcza się w wodzie, wydzielając tyle ciepła, ile pochłaniają inne endotermiczne procesy.

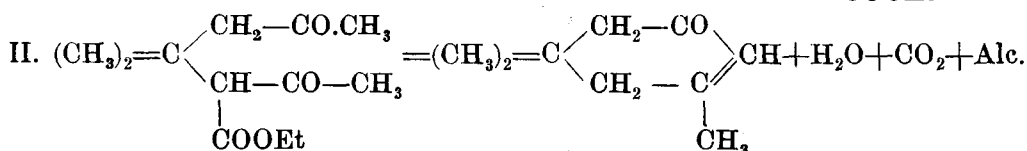
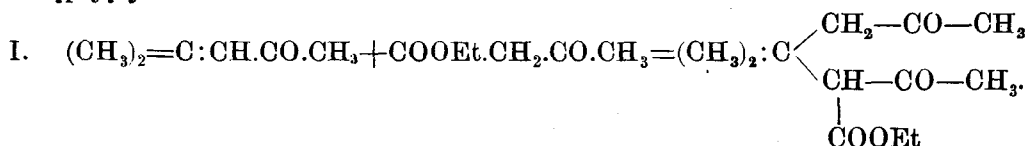
Najważniejszym wynikiem naszych badań jest fakt, że powolny rozkład $HONO$ nie wydziela ani też pochłania ciepła. Tym sposobem usuwały się komplikacje, mogące powstać przy reakcyi nitrozowania lub dwuazowania w obecności nadmiaru $HONO$. (dok. nast.)

O izoforonie.

Podał Kazimierz Sławiński.

Prace Knoevenagla ¹⁾, Bredta ²⁾ i Kerpa-Müllera ³⁾ wyjaśniły poniekąd budowę izoforonu. O ile jednak Knoevenagiel uznał izoforon za $\Delta^{(6)}1,3,3$ -trójmetyloheksanon-5, Bredt i Kerp-Müller wypowiedzieli przypuszczenie, że izoforon jest mieszaniną dwu izomeronów; do tego wniosku dochodzą oni na tej zasadzie, że izoforon tworzy dwa oksymy, które stanowczo nie mogą być uważane za izomery przestrzenne.

Knoevenagiel wskazał wzór dla izoforonu na zasadzie jego syntezy z tlenku mezytylenowego i kwasu acetoctowego, która ma przebieg następujący:



Bredt i Kerp-Müller, oprócz danych dotyczących powstawania izoforonu, posilkowali się materiałem, otrzymanym przez utlenianie izoforonu nadmanganianem potasowym. Wprawdzie Kerp początkowo utleniał izoforon bromem w roztworze silnie alkalicznym, ostatecznie jednak, nie mogąc wyosobnić czystych produktów tej reakcyi, utlenił go nadmanganianem. Zarówno Bredt, jak i Kerp-Müller otrzymali i zbadali tylko produkty kwaśne utleniania, obojętnych zaś produktów nie otrzymali wcale. Otrzymany przez tych badaczy kwas niesymetryczny dwumetylobursztynowy, dał mo-

¹⁾ Lieb. Annal. 297, 186 str. ²⁾ Lieb. Annal. 299, 183 str. ³⁾ Lieb. Annal. 299, 190 str.



żność wnioskowania o budowie izoforonu; określa on układ sześciu atomów węgla w izoforonie, a mianowicie $\text{—C—CH}_2\text{—C(CH}_3)_2\text{—C—}$, pozostaje więc do określenia ugrupowanie pozostałych trzech atomów i położenie wiązania etylenowego. Ani Bredt, ani Kerp-Müller nie mieli doświadczalnych danych, dotyczących tych dwóch pytań, nie mieli bowiem produktów neutralnych, które mogłyby w tym kierunku oddać pewne usługi, jako najbliższe pochodne izoforonu. Również obojętne produkty powinny wyświełtlić kwestyę, czy izoforon jest mieszaniną, czy też osobnikiem chemicznym. Gdyby bowiem izoforon był mieszaniną dwu izomeronów, jak to przypuszczają Bredt i Kerp-Müller, musiałyby w takim razie powstać dwa glikole izoforonowe, które powinnyby się znacznie różnić; sądząc zaś z ilościowego stosunku oksymów, ilości poszczególnych izomeronów musiałyby być prawie równe.

Rozdzielanie glikolu nie powinno więc być rzeczą trudną, gdyby rzeczywiście istniały dwa izomerony.

Jako główną część składową izoforonu, w przypuszczalnej mieszaninie,

Bredt uważa izomeron o wzorze $(\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{—CO} \\ \text{CH}_2\text{—C} \end{array} \text{CH}$, a więc o wzo-

rze Knoevenagla, Kerp zaś związek o wzorze $(\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{—CO} \\ \text{C} \end{array} \text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_3 \end{array}$.

Jak widzimy wzór Kerpa różni się od wzoru Knoevenagla położeniem wiązania etylenowego; motywy jednak Kerpa, oparte na przejściu izoforonu w ksyliton i następnie zdolność ksylitonu do reagowania z aldehydem benzoesowym, nie są dostatecznie przekonującymi argumentami, ażeby wzór Knoevenagla odrzucić. Wzór bowiem Knoevenagla znajduje potwierdzenie nawet w wynikach badań Kerpa.

Przystępując do niniejszej pracy, miałem głównie na celu sprawdzenie przypuszczenia Bredta i Kerpa co do tego, że izoforon jest mieszaniną. Odpowiedź na to pytanie chciałem otrzymać, badając obojętne produkty utlenienia izoforonu.

Otrzymanie izoforonu. Izoforon, jako produkt kondensacji acetonu, powstaje z łatwością, w większości jednak wypadków wydajność izoforonu jest bardzo mała. Ostatnie próby, wykonane przez Bredta, Kerpa-Müllera, dały wyniki znacznie lepsze, otrzymano bowiem wydajność około 15%. Jako środek kondensacyjny badacze ci używali alkoholatu sodowego.

Izoforon użyty do moich doświadczeń otrzymałem z acetonu przez



kondensację za pomocą wodorotlenku potasowego, zmieniając warunki, zdołałem wydajność doprowadzić do 20%.

Otrzymany izoforon posiadał następujące własności: ciecz o barwie słomkowo-żółtej, wrząca w t° 214—215 $^{\circ}$ (ciś. 749 $^{\circ}$), 101—102 $^{\circ}$ pod ciś. 17 mm; ciężar właściwy: $D_4^{20}=0,9384$.

$$D_4^{15}=0,9372.$$

Oznaczenia węgla i wodoru dały wyniki następujące:

- I. 0,1705 g subst. dały 0,4900 g CO_2 i 0,1554 g H_2O
 II. 0,1662 g „ „ 0,4761 g „ i 0,1523 g „

Obliczono dla $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$:

$$\text{C}=78,25\%$$

$$\text{H}=10,14\%$$

Otrzymano I

$$78,36$$

$$10,14$$

II

$$78,15$$

$$10,16$$

Otrzymany przezemnie izoforon tworzy dwa oksymy, lecz jeden semikarbazon, który topnieje w t° 185 $^{\circ}$.

Oznaczenia węgla wodoru i azotu dały wyniki następujące:

- 0,2806 g subst. dały 0,6293 g CO_2 i 0,2149 g H_2O
 0,1829 g „ „ N=0,0393

Obliczono dla $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{ON}_3$:

$$\text{C}=61,54\%$$

$$\text{H}=8,72\%$$

$$\text{N}=21,54$$

Otrzymano:

$$61,15$$

$$8,48$$

$$21,48$$

Wszystkie własności otrzymanego przezemnie produktu, również i dane analityczne świadczą o tem, że otrzymany na tej drodze związek jest istotnie izoforonem.

Utlenianie izoforonu. Izoforon utleniałem 1% roztworem nadmanganianu potasowego¹⁾ w t° 0 $^{\circ}$, przebieg utleniania był bardzo energiczny. Wodny roztwór, zawierający produkty utleniania, jak zwykle, odsączałem od tlenków manganowych i nierozpuszczalnych w wodzie produktów, nasycałem CO_2 i następnie poddawałem destylacji, żeby oddzielić obojętne produkty lotne od nielotnych. W chłodnicy osiadały piękne jedwabiste kryształy.

Otrzymany w ten sposób produkt przekrystalizowałem z ligroiny, w której rozpuszczał się dość trudno; otrzymane kryształy top. w t° 93 $^{\circ}$. Oznaczenie wielkości cząsteczki w roztworze benzolowym dało wyniki następujące: $M=149$; dla $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2$ obliczono $M=154$.

Oznaczenia węgla i wodoru dały wyniki następujące:

$$0,2020 \text{ g subst. dały } 0,5170 \text{ g } \text{CO}_2 \text{ i } 0,1620 \text{ g } \text{H}_2\text{O}$$

$$0,1964 \text{ g „ „ } 0,5012 \text{ g „ i } 0,1593 \text{ g „}$$

¹⁾ Utleniając nadmanganianem magnezowym, otrzymałem lepszą wydajność produktów obojętnych.



Obliczono dla $C_9H_{14}O_2$:	Otrzymano: I	II
C=70,14%	69,80	69,60
H= 9,09%	8,91	9,01

Wyniki oznaczeń wskazują, że otrzymany tym razem związek nie jest przewidywanym glikolem, lecz związkiem $C_9H_{14}O_2$. Ponieważ taki związek nie może być bezpośrednim produktem utleniania izoforonu, przeto musimy go przyjąć za produkt wtórny, powstały podczas destylacji. Dalejsze badania tego produktu dały wyniki następujące: związek $C_9H_{14}O_2$ utlenia się bardzo łatwo nadmanganianem, przyłącza brom—jest więc związkiem nienasyconym; z semikarbazydem tworzy z łatwością semikarbazon, rozpuszczający się trudno w alkoholu; z roztworu alkoholowego wypada on pod postacią białych igieł, które w eksykatorze nad kwasem siarkowym bardzo szybko żółkną; topi się w t° około 200° , znacznie jednak wcześniej daje się zauważyć zmiana barwy, która w t° wyżej 100° przybiera barwę brązową, a w t° 180° brunatnieje i zaczyna się rozmiękczać, w t° topnienia następuje wyraźny rozkład.

Oznaczenie azotu w semikarbazonie dało wyniki następujące.

I. 0,1576 g subst. dały N=0,0306 g
II. 0,1482 g " " N=0,0289 g

Obliczono dla $C_{10}H_{17}N_3O_3$:	Otrzymano: I	II
N=19,90%	19,43	19,50

Ponieważ w opisanem doświadczeniu poza wskazanym produktem lotnym żadnych nielotnych obojętnych produktów nie otrzymałem i ponieważ związek o t° top. 93° , jak to widzieliśmy wyżej, należy uważać za produkt wtórny, przeto postanowiłem wykonać drugie utlenienie i otrzymane produkty obojętne wyosobnić na innej drodze, a mianowicie: wodny roztwór, otrzymany po oddzieleniu tlenków magnezowych, nasyciłem CO_2 , następnie potażem i neutralne produkty wyługowałem eterem.

Tym razem z eterowego wyciągu otrzymałem inny związek krystaliczny niż w doświadczeniu pierwszym. Związek ten rozpuszczał się dość łatwo w zwykłych rozpuszczalnikach, topniał w t° 65° , nie odbarwiał nadmanganianu.

Oznaczenie węgla i wodoru dało wyniki następujące:

I. 0,2190 g subst. dały 0,5020 g CO_2 i 0,1837 g H_2O
II. 0,2031 g " " 0,4643 g " i 0,1683 g "

Obliczono dla $C_9H_{16}O_3$:	Otrzymano: I	II
C=62,79%	62,55	62,38
H= 9,31%	9,31	9,21

Wyniki analizy tym razem nie pozostawiają żadnej wątpliwości, że związek o t° top. 65° jest istotnie glikolem izoforonowym.

Żeby stwierdzić funkcję alkoholowe tego związku, przygotowałem ester benzoesowy. Ester benzoesowy topnieje w t° 163 — 164° .



Oznaczenia węgla i wodoru dały wyniki następujące:

- I. 0,2458 g subst. dały 0,6280 g CO_2 i 0,1621 g H_2O
 II. 0,2980 g „ „ 0,7561 g „ i 0,1928 g „

Obliczono dla $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_4$:	Otrzymano: I	II
C=69,56%	69,69	69,20
H= 7,24%	7,04	7,15

Dane analityczne świadczą o tem, że otrzymany związek jest jednobenzoatem, pierścieniowe jednak glikole drugo-trzeciorzędowe bardzo często tworzą tylko monoestry, co daje się łatwo sprawdzić w szeregu terpenowym. Glikol izoforonowy, posiadając grupę ketonową, tworzy semikarbazon, który również jak semikarbazon, otrzymany z $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2$ z czasem żółknie. Semikarbazon glikolowy rozpuszcza się łatwo w alkoholu, względnie łatwo w wodzie, top. w t° około 200° i w temp. top. ulega rozkładowi.

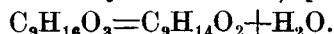
Oznaczenie azotu dało wyniki następujące:

0,1515 subst. dały $\text{N}=0,0283$

Obliczono dla $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$:	Otrzymano:
$\text{N}=18,35\%$	$\text{N}=18,68$

Stwierdziwszy, że związek o t° top. 65° jest istotnie glikolem izoforonowym, należało wykazać stosunek jaki zachodzi między produktem o t° 93° , otrzymanym w pierwszym doświadczeniu, a istotnym glikolem.

Ponieważ w kilku kolejnych doświadczeniach nie otrzymałem produktu, który jako jedyny powstał w warunkach pierwszego doświadczenia, należało przyjść do wniosku, że takowy powstaje z glikolu podczas destylacji z wodnym roztworem potażu. Żeby sprawdzić słuszność tego przypuszczenia, poddałem glikol destylacji z 10% wodnym roztworem potażu ¹⁾; wynik całkowicie potwierdzał przypuszczenie, całkowita bowiem ilość glikolu przereagowała we wskazanym kierunku; przebieg reakcji ilościowy:



Nadzwyczajna łatwość, z jaką glikol traci wody w środowisku alkalicznym, była dla mnie nieoczekiwana, ponieważ ani pokrewne ketole, ani glikole terpenowe tej własności nie wykazują.

Oprócz produktów obojętnych otrzymałem te same produkty kwaśne, które otrzymali Bredt i Kerp-Müller; produkty te jako niezawierające nic nowego pomijam milczeniem.

Jeżeli teraz na zasadzie otrzymanych produktów obojętnych będziemy mieli wypowiedzieć przekonanie co do jednolitości izoforonu, to, ponieważ przez utlenianie powstaje tylko jeden glikol, należy izoforon uznać za ciało jednolite, w przeciwnym bowiem razie byłoby rzeczą niezrozu-

¹⁾ Zmydlając benzoat wodą barową, również otrzymałem zamiast glikolu związek $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2$.



miałą, dla czego mieszanina glikolu nie daje się rozdzielić ani za pomocą estrów, ani za pomocą działania ługu, względem którego tak charakterystycznie zachowuje się glikol izoforonowy, co zaś do budowy izoforonu, to należy przyjąć wzór Knoevenagla, ponieważ nie mamy danych, któreby przeciwko temu wzorowi świadczyły.

O chromoizomerycznych solach o-nitrofenolów.

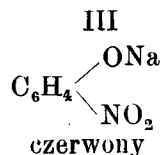
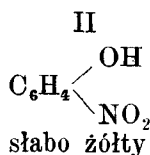
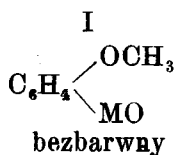
[Referat z pracy drukowanej w „Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft“.
T. 42, str. 167, (1909)].

Przez A. Korczyńskiego.

Według teorii Hantzsch'a, tak zwanej teorii przekształceń śródcząsteczkowych, wszelka zmiana barwy przy wytwarzaniu soli z metalami o bezbarwnym atomie, związana jest ze zmianą budowy macierzystego związku.

Według badań Hantzsch'a¹⁾ są nitrofenole pseudokwasami; same będąc bezbarwne lub słabo żółto zabarwione, dają barwne sole, którym przypisać należy budowę chinoidową, np. $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{NO}_2\text{Me} \end{smallmatrix}$, odpowiadającą aci-formie nitrofenolu.

Teoria auksochromów przedstawiała tę rzecz inaczej. Grupa nitro- wa miałaby być chromoforem, barwa zaś związku pogłębiałaby się przez wstąpienie wodorotlenu, będącego auksochromem; jej działanie auksochromowe objaśniałoby się miało szczególnie przy wytwarzaniu soli. Według Hantzsch'a interpretacja ta nie może rościć pretensyi do ścisłości, albowiem biorąc pod uwagę następujący szereg związków:



należałoby przyjąć, że atom wodoru jest słabym, atom bezbarwnego metalu silnym chromoforem. Natomiast zachodziłoby w powyższym szeregu następujące stosunku: obok bezbarwnego eteru (I) istnieje czerwony aci-eter

$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{NO}_2\text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ (pierwszy przedstawiciel tego typu odkryty przez Hantzsch'a i Górkego), sam nitrofenol jako związek tautomeryczny nie posiadałby w stanie stałym (wbrew dotychczasowym zapatrywaniom) jednolitego wzoru,

¹⁾ Berichte d. deut. chem. Ges. 39, 1076, 3080, 3072, (1906); 40, 330, 1533, (1907).



lecz zawdzięczałyby swą barwę równowadze między formą benzoidową, a chi-

noidową $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{NO}_2 \end{matrix} \rightleftharpoons C_6H_4 \begin{matrix} \text{O} \\ \text{NO}_2H \end{matrix}$ sole zaś odpowiadałyby wyłącznie formie chinoidowej.

Badanie soli nitrofenolów wydobyło na jaw szczególne zjawiska. Hantzsch i Rozanow stwierdzili w r. 1907, że pomarańczową sól potasową 2,4,6-trójbromo-3,5-dwunitrofenolu można na drodze subtelnej krystalizacji rozdzielić na żółtą i czerwoną, nie różniące się od niej i pomiędzy sobą ilością cząsteczek wody krystalizacji, masą cząsteczkową, przewodnictwem, a dające w roztworze różne widma. Są to zatem związki izomeryczne w znaczeniu chemicznym. Ponieważ obie formy odpowiadają układowi chinoidowemu, nie można w prosty sposób wytłumaczyć rodzaju tej izomeryi; jest to jakiś nowy jej rodzaj, zwany chromoizomeryą, „izomeryą barwy”.

Nitrofenole miałyby zatem wytwarzać dwa szeregi soli, dwa typy chromoizomeryczne, żółte i czerwone, sole pomarańczowe natomiast byłyby kryształami mieszanymi lub stałymi roztworami formy żółtej i czerwonej. Woda krystalizacji miałaby tu o tyle tylko wpływ na barwę, że utrzymywałaby tę formę (żółtą lub czerwoną), która w innych warunkach, jako nie-trwała istniećby nie mogła.

Znano sole o-nitrofenolów barwy czerwonej i pomarańczowej, szczu-
płą tylko ilość soli żółtych i to tylko trwałych w niskiej temperaturze. W pracy niniejszej badano barwę całego szeregu soli o-nitrofenolów. Przewszystkiem stwierdzono, że szereg żółtych soli jest conajmniej równie liczny jak szereg czerwonych; o ile sole potasowców, srebra, talu są przeważnie czerwone, o tyle sole anionów jak jedno-, dwu- lub trójalkilaminu, piperydyny i piperazyny są przeważnie barwy żółtej. Wyjątek stanowi tylko obojętna sól piperazynowa dwubromo-o-nitrofenolu, barwy czerwonej. Jest zaznaczenia godnem, że te żółte sole nie różnią się najmniejszym odcieniem barwy, pomimo, że w wytworzeniu ich biorą udział aminy i fenole różnej siły i różnego ciężaru cząsteczkowego. Ponieważ badano o-nitrofenole (kresole), związki te substytuowane chlorowcami, jakoteż nitronaftole, przeto o jakimś działaniu „auksochromowem” rdzenia naftali-
nowego niema tu mowy.

Sole amonowe są przeważnie pomarańczowe. U o-nitrofenolu, jego pochodnej bromowej i dwubromowej zdołano otrzymać sól amonową w trzech odmianach. żółtej, czerwonej i pomarańczowej, wliczając w to formy utrwalane w postaci związku addycyjnego.

Ogółem badano te zjawiska u następujących związków, zawierających grupę NO_2 w pozycji orto do układu wodorotlenowego: u nitrofenolu, jego pochodnej p-chlorowej, p-bromowej i dwubromowej, nitro-p-krezolu i jego



pochodnej bromowej, p-bromodwunitrofenolu, dwunitro-p-kresolu, α -nitro- β -naftolu i dwunitro- α -naftolu.

Sól litową tego ostatniego związku otrzymuje się z wody w postaci jednowodnej, pomarańczowej soli, która w stanie bezwodnym jest również pomarańczowa. Poddając ją jednak szybkiej krystalizacyi, otrzymano masę krystaliczną, w której tu i owdzie znajdowały się kryształki czerwone; przy krystalizacyi większych ilości soli litowej, krystalizacyi odbywającej się przy zachowaniu pewnych szczególnych ostrożności, polegających na wykluczeniu podwyższenia się temperatury ponad 75°, zapobieżeniu zetknięcia się cieczy z przedmiotami metalowymi i t. d., otrzymano obok krwistoczerwonych kryształków, stanowiących główną część, znacznie od nich łatwiej rozpuszczalne kanarkowo-żółte igielki. Oznaczenie wody krystalizacyi wykazało, że obie formy zawierają tę samą ilość cząsteczek wody, że są solami jednorodnymi. Forma żółta jest nietrwała; przechodzi często w czerwoną pod wpływem czynników, niedających się ściśle określić. Światło nie wywiera wpływu na tę zmianę, fototropia jest zatem wykluczona; zetknięcie się wilgotnej, żółtej soli z łopatką platynową lub niklową stale sprowadzało zamianę na sól czerwoną, rogowa lub szklana zjawiska tego nie powodowała. Często pod wpływem atmosfery laboratoryjnej, pod wpływem par alkoholu adbywała się powyższa zmiana.

Ilościowe badanie opierało się na analizach, oznaczeniu wody krystalizacyi i przeprowadzeniu formy żółtej w czerwoną. Ta zamiana odbywała się w następujący sposób: sól żółtą odwadniano czy to za pomocą podwyższonej temperatury (przyczem zdaje się łatwiej tracić wodę niż czerwoną), czy przez odparowanie w próżni roztworu jej w bezwodnym alkoholu, poczem wystawiano ją na krótki czas na działanie wilgotnego powietrza. Sól bezwodna, będąca zawsze barwy pomarańczowej, zamieniała się wtedy ilościowo na jednowodną sól czerwoną.

Stwierdzono zatem istnienie tej samej soli w postaci bezwodnej i jednowodnej soli pomarańczowej oraz jednowodnych: żółtej i czerwonej.

Badania spektroskopowe i spektrofotometryczne stwierdziły, że w roztworze dwu soli, żółtej i czerwonej, istnieje równowaga między obiema formami.

Postępy chemii ciał białkowych ¹⁾.

Wyświetlenie składu i budowy ciał białkowych zajmowało chemików fizyologicznych już od kilku dziesiątków lat. Do niedawna jednakże, sto-

¹⁾ Podług E. Abderhaldena, *Neuere Ergebnisse auf dem Gebiete der speziellen Eiweisschemie*. Jena, 1909.



sowano z powodzeniem tylko jedną metodę, mianowicie całkowitą hydrolizę ciał białkowych, uskutecznianą bądź to pod wpływem kwasów lub zasad, bądź też pod wpływem fermentów. Otrzymano w ten sposób pewne podstawy do dalszych badań—poznano bowiem najprostsze składniki ciał białkowych. Okazały się niemi, prócz amoniaku i glukozaminy, wyłącznie kwasy amidowe. Ogromnem utrudnieniem badań był tutaj fakt, że przy hydrolizie otrzymywano stale wielką liczbę produktów rozkładu, które w części posiadały bardzo zbliżone własności; w dodatku niektóre z nich tworzyły przy krystalizacji mieszaniny izomorficzne lub też uzależniały wzajemnie swą rozpuszczalność. Wskutek tego rozdzielenie produktów hydrolizy przedstawiało często nieprzewyciężone trudności. Nowym bodźcem na tej drodze była opracowana przez Emila Fischera metoda estrów dla wydzielania kwasów jednoamidowych. Polega ona na esteryfikacji mieszaniny produktów hydrolizy rozpuszczonych w absolutnym alkoholu za pomocą gazowego chlorowodoru i następnej frakcyonowanej destylacji w próżni otrzymanych estrów etylowych kwasów amidowych. Udało się w ten sposób wykryć nowe produkty hydrolizy ciał białkowych, a zwłaszcza też zbadać rozmaite ciała białkowe na jednej wspólnej podstawie. Oprócz tego stosowano metodę, którą opracował Kossel dla wydzielania niektórych kwasów amidowych, a polegającą na osadzaniu mieszaniny hydrolitycznej kwasem fosforowolframowym. Jako wynik otrzymano, że prawie wszystkie ciała białkowe zawierają mniejwięcej też same składniki.

Jako produkty hydrolizy ciał białkowych otrzymano w ten sposób następujące związki: glikokol czyli kwas aminoocetowy $\text{NH}_2\text{CO}\cdot\text{COOH}$, d-ala-

nina cz. kw. α -aminopropionowy $\text{CH}_3\cdot\overset{*}{\text{CH}}\text{NH}_2\cdot\text{COOH}$, l-seryna cz. kw. α -ami-

no- β -oksypropionowy $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\overset{*}{\text{CH}}\text{NH}_2\cdot\text{COOH}$, d-walina cz. kw. aminoizo-

waleryanowy $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\overset{*}{\text{CH}}\text{NH}_2\cdot\text{COOH}$, l-leucyna cz. kw. α -aminoizobuty-

looctowy $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\overset{*}{\text{CH}}\text{NH}_2\cdot\text{COOH}$, d-izoleucyna cz. kw. metyloetylo-

α -aminopropionowy $\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_3)\cdot\overset{*}{\text{CH}}\cdot\overset{*}{\text{CH}}\text{NH}_2\cdot\text{COOH}$, kw. l-asparaginowy cz.

kw. aminobursztynowy $\text{COOH}\cdot\overset{*}{\text{CH}}\text{NH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$, kw. d-glutaminowy cz.

kw. aminoglutazarowy $\text{COOH}\cdot\overset{*}{\text{CH}}\text{NH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$, l-fenylalanina cz.

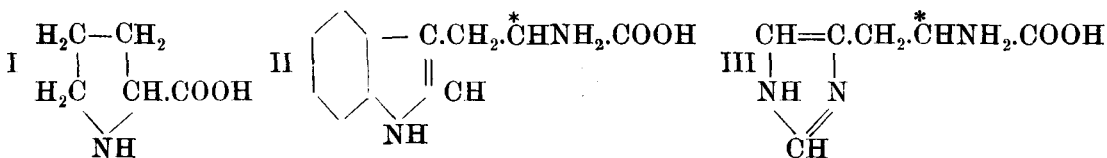
kw. fenyl- α -aminopropionowy $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\overset{*}{\text{CH}}\text{NH}_2\cdot\text{COOH}$, l-tyrozyna cz. kw.

p-oksyfenyl- α -aminopropionowy $\text{p-HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\overset{*}{\text{CH}}\text{NH}_2\cdot\text{COOH}$, l-pirolina

cz. kw. l- α -pirolidynokarbonowy I, l-oksypolina cz. kw. l-oksypirrolidyn-

okarbonowy $\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_3\text{N}$ o nieznanej budowie, l-tryptofan cz. kw. l-indolami-

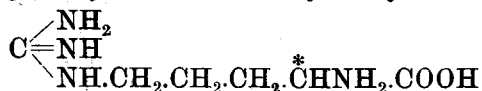
nopropionowy II, l-histydyna cz. kw. l- β -imidazol- α -aminopropionowy III:



Lizyna cz. kw. α - ϵ -dwuaminokapronowy $\text{CH}_2\text{NH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\overset{*}{\text{CH}}\text{NH}_2\cdot\text{COOH}$,



d-arginina cz. kw. guanidyno- α -aminowaleryanowy



kw. dwuaminotrójoksydodekanowy $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_5$ o nieznannej budowie, cysty-

na cz. kw. α -dwuamino- β -dwutiodwulaktylowy $\text{COOH} \cdot \overset{*}{\text{CH}} \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot$

$\overset{*}{\text{CH}} \text{NH}_2 \cdot \text{COOH}$, d-glukozanin $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CHNH}_2 \cdot \text{COH}$.

Oprócz powyższych wykryto przy hydrolizie ciał białkowych jeszcze niektóre inne kwasy amidowe, nie ustalono jednak, czy są to rzeczywiście ciała jednorodne. W ilościach zmiennych powstaje też prawie ze wszystkich ciał białkowych amoniak, a także pewne ciała ciemno zabarwione t. zw. melaniny o niewiadomym składzie.

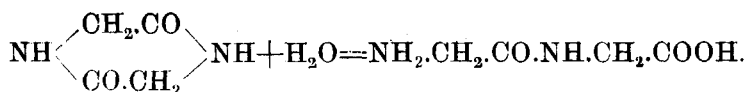
Ze powyższe kwasy amidowe, jako takie, rzeczywiście zawarte są w ciałach białkowych, że nie są one tworam i wtórnymi — przemawia za tem ta okoliczność, iż przy hydrolizie jakiegoś ciała białkowego otrzymujemy też same produkty rozkładu i w jednakowych ilościach niezależnie od tego, czy działaliśmy kwasami, czy też zasadami, lub też fermentami.

Nasuwa się teraz pytanie, jak owe najprostsze składniki t. j. kwasy amidowe powiązane są w cząsteczce ciał białkowych. Stosowano tutaj zwykłą w takich razach metodę, starając się wydzielić pośrednie produkty hydrolizy leżące pomiędzy białkami a kwasami amidowymi. Nadaje się do tego zwłaszcza hydroliza za pomocą fermentów, działających stosunkowo najłagodniej. Można było w ten sposób rzeczywiście wydzielić cały szereg produktów pośrednich, nie udało się jednak otrzymać ciał chemicznie jednorodne. Przy takiej bowiem częściowej hydrolizie powstaje mieszanina najróżnorodniejszych produktów rozkładu, o wiele jeszcze więcej złożona, niż mieszanina kwasów amidowych przy hydrolizie całkowitej. Nic więc dziwnego, że wydzielenie z niej ciał chemicznie jednorodnych było przy pomocy metod dotychczasowych zupełnie niemożliwe.

Uświadomiwszy sobie ową trudność, Emil Fischer rozpoczął pracę na zupełnie innej podstawie. Dotychczas badając związki pochodzenia zwierzęcego lub roślinnego, wyświetlano ich budowę najpierw na drodze analitycznej, potem dopiero, jako potwierdzenie następowała synteza. Emil Fischer użył drogi odwrotnej, rozpoczął on od syntezy związków coraz bardziej złożonych z najprostszych kwasów amidowych. Dało to możność zbadania wielkiej liczby kombinacji najróżnorodniejszych kwasów amidowych, których budowa dokładnie była znana, a przez poznanie ich własności pozwoliło poszukiwać je wśród produktów częściowej hydrolizy ciał białkowych. Emilowi Fischerowi za podstawę służyło przypuszczenie, że kwasy amidowe w ciałach białkowych powiązane są amidowo, t. j. że grupy amidowe jednych kwasów amidowych łączą się z grupami karboksylowymi drugich z wydzieleniem wody. Otrzymany w sposób powyższy szereg związków Fischer nazwał polipeptydami, rozróżniając zależnie od liczby połączonych kwasów amidowych dwu-, trój-, cztero- i t. d. peptydy.

Historycznie najstarszą metodą otrzymywania polipeptydów jest powstawanie ich z dwuketopiperazyn. Estrы etylowe kwasów amidowych, zwłaszcza prostszych, przechodzą łatwo w bezwodniki cz. 2,5-dwuketopiperazyny. Ester glikokolu daje bezwodnik glicynowy, który pod wpływem rozcieńczonego ługu rozszczepia się na dwupeptyd glicylo-glicynę





Sposób ten posiada jednakże tylko ograniczone znaczenie. Również niewiele stosowaną była dotąd druga obiecująca metoda, mianowicie synteza polipeptydów za pomocą estrów. Estry wyższych polipeptydów posiadają skłonność odszczepiania alkoholu. Jeżeli np. ogrzewać do 100° ester metylowy dwuglicylo-glicyny, to otrzymujemy ester metylowy pięcioglicylo-glicyny $2\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO.NH.CH}_2\text{CO.NH.CH}_2\text{COOH} = \text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO} \cdot (\text{NH.CH}_2\text{CO})_4\text{NH.CH}_2\text{COOCH}_3 + \text{CH}_3\text{OH}$, a po zmydleniu tego estru i sam sześciepeptyd.

Największe zastosowanie miała dotąd metoda następująca. Polega ona na sprzęganiu kwasów amidowych i polipeptydów z haloidkami acylów. Najprostszym przykładem tego rodzaju syntez jest tworzenie się glicylo-glicyny z glikokolu i chlorku chloroacetylenu z następnym działaniem amoniaku na powstającą uprzednio chloroacetylo-glicynę

$\text{Cl.CH}_2\text{COCl} + \text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH} = \text{Cl.CH}_2\text{CO.NH.CH}_2\text{COOH} + \text{HCl}$
 $\text{Cl.CH}_2\text{CO.NH.CH}_2\text{COOH} + 2\text{NH}_3 = \text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO.NH.CH}_2\text{COOH} + \text{NH}_4\text{Cl}$
 W ten sam sposób można otrzymać dwupeptydy z innymi kwasami amidowymi, używając odpowiednich związków chlorowcoacylowych. Tak np. dla wprowadzenia reszty alanylu służy bromek bromopropionylu, dla wprowadzenia reszty leucylu chlorek α -bromoizokapronylu i t. d. Można w ten sposób otrzymać długie łańcuchy polipeptydów z najrozmaitszych kwasów amidowych.

(dok. nast.)

L. S.

Prawo Avogadra w chemii współczesnej.

(Dokończenie).

Metoda gęstości granicznych (p. Daniel Berthelot).

Według tej metody rozwiązujemy równanie (3), posługując się zależnością

$$1 - A'_0 = \frac{1}{(1+a)(1-b)}$$

gdzie a i b są to stałe Van der Waalsowskie, a A'_0 jest współczynnikiem ściśliwości danego gazu pomiędzy 0 atm. a 1 atm.¹⁾

Otrzymujemy zamiast równania (3)

$$M = 22,442 \text{ L } (1 - A'_0)$$

¹⁾ Przypomnijmy, iż współczynnik ściśliwości pomiędzy dwoma ciśnieniami p_1 i p_2 , który oznaczmy przez $A_{p_1}^{p_2}$ dany jest przez wzór

$$A_{p_1}^{p_2} = - \frac{1}{p_2 v_2} \frac{p_2 v_2 - p_1 p_1}{p_2 - p_1}$$

gdzie p_1 , v_1 , p_2 , v_2 odpowiadają ciśnieniom i objętościom w dwóch punktach, pomiędzy którymi gaz badamy, w ten sposób $A_{p_1}^{p_2}$ może być oznaczone przez bezpośrednie pomiary.



Według tej metody otrzymamy np. $C=12,005$ z najnowszego pomiaru gęstości metanu p.p. Baumea i Perrot.

Oto jeszcze kilka wyników zastosowań tej metody: ¹⁾

Gaz	M	Gaz	M
H ₂	2,0152	CH ₂ O	32,032
N ₂	28,02	NO	30,01
CO	28,002	SO ₂	64,07
		(C ₂ H ₃) ₂ O	84,34

Metoda objętości cząsteczkowych (prof. Leduc).

W roku 1893 prof. Leduc ²⁾ zreformował zasadę następującą:

W warunkach odpowiednich temp. i ciśnienia wszystkie gazy mają jednakowe objętości cząsteczkowe. Tu zaznaczyć wypada, że objętością cząsteczkową (φ) nazywamy stosunek

$$\frac{m}{d} = \varphi \quad \text{gdzie} \quad m = \frac{M}{M'}$$

$$d = \frac{D}{D'}$$

przezem M , M' , D oraz D' są to ciężary cząsteczkowe i gęstości danych gazów, które porównujemy. Nie chcemy tu wchodzić w szczegółową algebriczną dyskusję tej metody; z tego co o niej powiedzieliśmy można już wniesć, iż zastosowanie Van der Waalsowskiej teorii pozwoli związać gęstość z ciężarem cząsteczkowym w równaniu, które zawierać będzie dane krytyczne.

Pozwolimy sobie zaczerpnąć z cytowanej pracy pana Baumea kilka przykładów doświadczalnego stwierdzenia tej metody.

Gaz	Gęstość jego obliczona	Gęstość otrzymana eksperymentalnie	
SO ₂	2,9290	2,9266	} gęstości eksperymentalne są ściśle do $\frac{1}{10000}$
(CH ₃) ₂ O	2,1115	2,1096	
CH ₃ Cl	2,3112	2,3045	

Z pomiarów gęstości metanu ³⁾ pan Baume według metody Leduc obliczył ciężar atomowy węgla $C=12,004$.

Metoda gęstości odpowiednich (Leduc, Guye). (etats correspondants).

Metoda ta opiera się na świetnej teorii stanów odpowiednich ³⁾. Daje się ona oznaczyć w formie następującej: gęstości gazów, oznaczone przy temperaturach i ciśnieniach odpowiednich i sprowadzone następnie do 0° i 1 atm. przy pomocy formuły gazów idealnych, są ściśle proporcjonalne do ciężarów cząsteczkowych tychże gazów.

¹⁾ Dane czerpiemy z ostatniej pracy prof. Guye cytowanej wyżej. ²⁾ Baume & Perrot. Comptes Rendus 1908. ³⁾ Teoria stanów odpowiednich opiera się na pojęciu temperatury (ν) i ciśnienia (π) zredukowanych; mamy

$$\nu = \frac{T}{T_c} \quad \pi = \frac{p}{p_c}$$

są to więc temperatura i ciśnienie wyrażone w systemie, w którym za jednostkę przyjmujemy temp. krytyczną i ciśnienie krytyczne, gdzie T i p są to temp. ciśnienia, a T_c i p_c temp. i ciśnienie krytyczne; 2 stany 2 gazów są odpowiednie o ile odpowiadające im temperatura i ciśnienie zredukowane są równe.



Metoda ta oddała duże usługi przy określaniu ciężaru at. azotu na drodze fizykochemicznej (jeszcze w roku 1905). Np. prof. Guye otrzymał $N=14,014$ od roku 1905 nie podano nowych zastosowań.

Metoda współczynnika rozszerzalności przy stałej objętości (współczynnik ekspansji) ¹⁾.

Metodę tą zawdzięczamy p. G. Baumeowi, posługuje się on tu równaniem Van der Waalsa, z którego wyprowadza dla współczynnika ekspansji β wyraz następujący

$$\beta = \frac{1}{p_0} \frac{R}{\frac{M}{L} - b} ;$$

wyraz ten daje M w funkeyi β ; β oznacza się doświadczalnie.

Metoda dodatkowego współczynnika ²⁾.

Panu Baumeowi też zawdzięczamy drugą jeszcze metodę oznaczania M . Zaproponował on mianowicie poprawienie równania (3)

$$M = \frac{RL}{(1+a)(1-b)}$$

przez dodanie nowego współczynnika, tak, iż otrzymujemy

$$M = \frac{RL}{(1+a)(1-b)(1+c)}$$

gdzie c dane jest przez formułę następującą:

$$\left. \begin{array}{l} p \text{—ciśnienie dane} \\ T \text{—temperatura dana} \\ p_c \text{—ciśnienie krytyczne} \\ T_c \text{—temperatura krytyczna} \end{array} \right\} c = 0,4218 \frac{p}{p_c} \left[\left(\frac{T_c}{T} \right)^{10/3} - \left(\frac{T_c}{T} \right)^2 + 0,130 \frac{T_c}{T} \right]$$

Ta nowa metoda pana Baumea oddaje z najzupełniej zadowalającą ścisłością ciężary cząsteczkowe tych wszystkich gazów, dla których p_c i T_c są dosyć ściśle znane.

Zaletą tej metody polega na usunięciu (o ile to jest możebne) z oznaczenia M wszystkich błędów pochodzących z równania Van der Waalsowskiego, dodanie bowiem współczynnika c poprawia równanie Van der Waalsa w sposób zupełnie wystarczający.

Metoda danych współczynników ³⁾.

Metoda ta—najnowsza ze wszystkich—polega na rozwiązaniu równania (3), dając a i b w funkeyi współczynnika ekspansji β ; według Van der Waalsa

$$\beta = \left\{ 1 + \frac{a}{p_0 v^2} \right\} \alpha ; \quad \left\{ \begin{array}{l} \alpha \text{ oznacza tu współczynnik} \\ \text{gazów szlachetnych} \end{array} \right.$$

stad otrzymamy a ; co do b to posługujemy się równaniem

$$A = a - b$$

gdzie A oznacza współczynnik ściśliwości w okolicy 1 atm.; równanie to da nam b w zależności od a , t. j. b w zależności od β i α .

Brak dokładnych danych eksperymentalnych nie pozwolił dotąd wykonać rachunków według tej metody.

¹⁾ Arch. des Sciences phys. et nat. t. 24, (4), str. 406, (1907), komunikat tymczasowy. ²⁾ Zjazd przyrodników Szwajcarskich w Glarus w 1908 r., notatka w Arch. Sc. phys. nat. t. 26, p. 348. ³⁾ Guye. J. ch. fp. Decembre 1908.



Jasnym jest, że istnienie wyżej wyszczególnionych metod nadaje pomiarom gęstości gazów, ściśliwości i t. p. w oczach badacza fizykochemiczne znaczenie specyalne. Należy jednak, zdaniem naszym, w ocenianiu tych metod nie tracić z uwagi, że w gruncie rzeczy wszystkie te rachunki mieć muszą tę samą naukową wartość co i teorya, z której wyszły, t. j. teorya Van der Waalsa. Wszystkie metody posługują się tą teoryą; jej zawdzięczają swe liczne sukcesy i jej też zawdzięczać muszą wszystkie ewentualne słabe strony. Tu wspomnieć musimy niemożność udoskonalania się bez nadmiernej komplikacji wzorów, jest to bowiem jedna z zasadniczych własności teorii Van der Waalsa. Świetny pomysł wielkiego, holenderskiego fizyka streszczony w równaniu

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v-b) = RT$$

zatrzymany być musi w tej prostej formie dla samej jej prostoty i mimo swych braków. Inne równania stanu, oddające o wiele lepiej niż powyższe, zachowanie się gazów nie mogły się przyjąć, gdyż były zbyt skomplikowane. To samo zastosować się da do metod wyżej opisanych. Są one ciekawe dla porównania ich wyników z niezależnie wykonanym chemicznym doświadczeniem, ciekawe też teoretycznie z punktu widzenia naszych poglądów molekularnych, lecz wymagać od nich nie można dania wartości cięż. atomowych lepszych niż czysto chemiczne i którebyśmy postawili na pierwszym miejscu przed danymi doświadczenia chemicznego.

Zdaje się też, iż nie jest niemożliwym wykazanie, iż niektóre z tych metod mniej się różnią od siebie, niż to na pierwszy rzut oka zdawać się by mogło.

Wydaje to się możebnem à priori biorąc pod uwagę fakt, że wszystkie posługują się danymi, które wzajemnie między sobą są w zależności (współczynnik ściśliwości, ekspansyi, stałe Van der Waalsowskie i t. d.). Wykazanie możności sprowadzenia jednej metody do drugiej przyczynić się jedynie może do pogłębienia czysto, można powiedzieć, filozoficznego nauki o gazach i w niczem nie zdolne jest zmniejszyć znaczenia fizyko-chemicznego sprawy poprawienia prawa Avogadra—owszem—będzie do tej poprawki przyczynkiem.

Zaznaczyć jednak wypada, że w pewnych specyalnych wypadkach (np. c. at. azotu) metody fizyko-chemiczne oznaczania ciężarów atomowych przyczyniły się do wykrycia dużego, jak na obecne wymagania, błędu w ciężarze atomowym i wywołały szereg pięknych prac mających niemałe znaczenie naukowe¹⁾. Wypadek azotu jest wieczniewymownym argumentem, broniącym fizyko-chemicznych metod i zapewniającym im poczesne miejsce w chemii współczesnej. Dodać jednak musimy, iż związek pomiędzy poprawieniem prawa Avogadra a równaniem stanu gazowego—jak zwać zwykliśmy równania takie jak Van der Waalsowskie—sprawia, iż poprawek tych jest tyle ile tego rodzaju równań. Stąd też mnożyć można metody fizyko-chemicznego oznaczania ciężarów atomowych i cząsteczkowych.

Tego rodzaju postępowanie jednak nie nowego w gruncie rzeczy przynieść nam nie może, poza komplikacjami rachunkowymi i coraz zmniejszającą się możliwością doświadczalnego sprawdzenia. Z tego więc powodu krytycznie od-

¹⁾ Por. wydane świeżo nakładem Genewskiego tow. fizyki i historii naturalnej: „Recherches experimentales sur les propriétés physico-chimiques de quelques gaz en relation avec les travaux de revision du poids atomique de l'azote (Labor. de chimie physique de l'Université de Genève):



nosić się należy do ewentualnych metod fizyko-chemicznego oznaczania ciężarów atomowych opartych na równaniach stanu więcej złożonych niż równanie Van der Waalsa; w tej dziedzinie, jak w tylu innych, szukać wypada prostego rozwiązania problemu i przekładać raczej rozwiązanie mniej skomplikowane choć mniej dokładne nad bardzo dokładne, a nadmiernie złożone i najezone empirycznymi współczynnikami.

Adam Wroczyński.

Sprawy z d a n i a.

III. Wydział matematyczno-przyrodniczy Akademii Umiejętności w Krakowie.

Posiedzenie dn. 3 maja 1909 r.

Przewodniczący Dyrektor *E. Janczewski*.

(Dokończenie).

Czł. L. Marchlewski przedstawia pracę p. T. Koźniewskiego p. t.: „*Jodowe pochodne alkaloidów chinowych*“.

Przez działanie roztworu jodu w CS_2 na alkoholowe roztwory wolnych zasad: cynchoniny i chinidyny (konchininy) autor otrzymał dwujodowe pochodne powyższych alkaloidów, ciała trwałe, krystaliczne, koloru czerwono-pomarańczowego. W alkoholowych roztworach związki te reagują z jodkami alkilów, dając pochodne, należące do szeregu nadjodków. Z reakcyi tej dają się wysnuć pewne wnioski co do konstytucyi nadjodków.

Dalej autor otrzymał analogicznie dwujodopapawerynę, dwujodoberberynę, dwujodotebainę. Reakcyja ta daje więc szereg alkaloidów, zawierających rdzeń chinolinowy, izochinolinowy lub fenantrechinolinowy. Morfina, kodeina, welatryna, kolehiцина, akonityna nie okazują tej reakcyi.

Czł. Wł. Szajnocha przedstawia pracę p. S. Weignera p. t.: „*Studia nad cenomanem podolskim. I. Fauna piasków niżniowskich*“.

Na podstawie opisu fauny, znalezionej w piaskach i piaszczystych zlepieńcach obok Niżniowa nad Dniestrem, autor określa wiek tych spągowych części cenomanu podolskiego. Występujące w faunie skamieliny przewodnie: *Belemnites ultimus* d'Orb i *Aucellina gryphaeoides* Pomp. pozwalają zaliczyć warstwy te do najniższego poziomu cenomanu (Tourtia), wbrew domniemanym zapatrywaniom Zaręcznego, który uważał je za najwyższy cenoman.

Czł. F. Kreutz przedstawia pracę prof. J. Siemiradzkiego p. t.: „*Zbiory L. Zejsznera z kieleckiego dewonu*“.

Autor uzupełnia prace D-ra Güricha o paleozoicznych utworach Królestwa Polskiego (Palaeozoicum des Polnischen Mittelgebirges i Nachträge zum Palaeozoicum des Polnischen Mittelgebirges) wykazem skamielin z kieleckiego dewonu, zawartych w zbiorze L. Zejsznera (obecnie własnością Muzeum im. Dzieduszyckich będącym), a D-rowsi Gürichowi nieznanym. Z gatunków tych są nowe dla paleontologii: *Cyathophyllum n. sp. aff. anisactis* Frech, *Acanthocyclus devonicus*, *Plasmopora devonica*, *Skenidium n. sp.*, *Thecidea (?) kielcensis*, *Aviculopecten n. sp.* Dla gatunku *Terebratula kielcensis* Röm. (*T. lacunoides* Pusch) tworzy autor nowy rodzaj: *Dzieduszykia*.



Czł. L. Marchlewski przedstawia pracę p.p. J. D. Borkowskiego i Z. Szymanowskiego p. t.: „*Aglutynacja i hemoliza krwinek za pomocą soli metali ciężkich*“.

Badania, oparte na obfitym materiale, wykazały, że pomiędzy zdolnością aglutynacyjną i hemolityczną soli metali ciężkich a powinowactwem chemicznym, wartościowością i koncentracją odpowiadającą elektrolitycznemu ciśnieniu jonów nie zachodzi związek. Najwybitniejszą zdolnością hemolityczną odznaczają się sole srebrowe; w pewnej określonej dla każdej soli srebra koncentracji zaglutynowane ciała nie opadają na dno. Zaglutynowane ciała pomimo zmienionej, czekoladowej barwy, okazują obecność oksyhemoglobiny. KCN w stężeniach mniejszych, niż te, które wywołują hemolizę, ma własność uczulania krwinek, to znaczy czyni je wrażliwymi na działanie związków normalnie pod tym względem obojętnych.

Dr. Juljusz Franzos. Praktyczny podręcznik do rozbioru moczu dla użytku aptekarzy, farmaceutów i medyków jakoteż lekarzy. 29 rycin. Cena 2.50 K. Lwów. Nakładem Gal. Tow. Aptekarskiego. 1909. Str. 59.

Wśród podręczników do rozbioru moczu, zarówno w języku polskim jak i niemieckim spotykamy wogóle niewiele dzieł, zasługujących rzeczywiście na miano książki praktycznej, t. j. książki, przy pomocy której może początkujący praktyk wykonywać z dostateczną pewnością analizy moczu. Obszerne i wyczerpujące dzieła sprowadzają przeważnie chaos w głowie początkującego analityka, podają bowiem, nieraz bezkrytycznie, a co ważniejsze, nie dość dokładnie cały szereg znanych w literaturze reakcji, przyczem nie podkreślają najpraktyczniejszych i najpewniejszych. Tego rodzaju zasadniczy błąd tkwi np. w cennym zresztą pod innymi względami dziele Jakscha, przeważnie zaś błąd ten usunięty jest szczęśliwie w dziele Spaetha.

Podręcznik D-ra Franzosa, oparty na wieloletniej praktyce autora spełnia swoje zadanie jako zwięzły, a przytem jasny drogowskaz dla badań moczu zarówno chemicznych jak i mikroskopowych. Podnieść należy w książeczce przejrzystość układu, praktyczne wskazówki, dotyczące zewnętrznych cech moczu w razie obecności składników nieprawidłowych, wyjaśnienie drobiazgowych nieraz, a ważnych szczegółów, które nastroczą początkującemu adeptowi wiele trudności, a wreszcie język czysty i przystępny.

W części ogólnej, omawiającej fizyczne własności moczu prawidłowego i patologicznego, zmiany wtórne, wywołane działaniem bakterii z powietrza, wymienia ilość dzienną moczu, granice jego ciężaru właściwego, oblicza części stałe przy pomocy współczynnika Haesera i H. W części tej byłoby wskazaną rzeczą podać oddzielną tablicę przeciętnego składu chemicznego moczu za Hamarstenem lub Voglem, o czem autor mówi dopiero przy poszczególnych składnikach. Również podałbym sposób „odmętniania” moczu przed badaniem chemicznym przy pomocy sączenia przez ziemię okrzemkową (Cohn).

W części szczegółowej podaje autor jakościowe badanie najważniejszych składników, a nadto aproksymatywne przy chlorkach i ściśle ilościowe przy innych składnikach, a mianowicie ilościowe oznaczanie chlorków, fosforanów (bez rozdzielania ich na fosforany ziem i fosforanów alkalicznych), mocznika (metoda Ruhemanna), wreszcie indykanu. Oznaczanie siarczanów, nawet aproksymatywne, pomija autor z łatwo dających się przewidzieć względów, w zupełności. Podana metoda ilościowego oznaczania chlorków po uwzględnieniu nawet widocznego błędu drukarskiego (zamiast $\frac{1}{2}$ grama KMnO_4 ma być ilość kilkakrotnie razy mniejsza) nie przedstawia specjalnych korzyści w porówna-



niu np. z metodą Volharda i na podstawie moich licznych prób jest nie dość ścisłą.

Opis metody ilościowego oznaczania kwasu moczowego wymagałby może lepszej stylizacji, a wówczas odpowie swą jasnością innym ustępom książeczki. Składniki patologiczne, a szczególnie badanie białka i cukru opracował autor bardzo sumiennie i praktycznie. Mimo pewnych obaw, jakie nasuwają się przy próbie fermentacyjnej i obliczaniu cukru gronowego ze względu na możliwe zanieczyszczenia drożdży handlowych, podałbym tę próbę obok polarymetrycznej. Uczyniłbym to zaś ze względu na pracowników nie posiadające polarymetru, a rozporządzające tanim przyrządem Fibicha lub Lohnsteina. Przy badaniach w polarymetrze unikałbym używania octanu ołowianego, albowiem dobry węgiel z krwi najzupełniej wystarczy do odbarwienia cieczy. Obawa jakoby węgiel absorbował cukier jest płonna. Z nieprawidłowych składników uwzględniła autor aceton (metoda Langer'a), kwas octoilo-octowy, kwas β -oksymasłowy i barwniki żółciowe (próba z tinkturą jodową (Smith'a) jest może nieco niepewna i nie ustępująca w dokładności próbie np. Penzoldta).

Również jasno przedstawia autor próbę empiryczną Ehrlicha (diazoreakcja). Czwarta część objętości książeczki poświęcona jest mikroskopii najważniejszych tworów w osadzie moczowym. Z pomiędzy nieustrojowych składników uwzględniła autor kwas moczowy, moczany, szczawian wapniowy, węgiel wapniowy i fosforan amonowo-magnezowy. Twory „ustrojowe“, t. j. morfotyczne składniki wymagałyby w książeczce bardziej szczegółowego i wyczerpującego opisu, a przede wszystkim lepszych rysunków. Najpospolitsze metody barwienia preparatów dla pewniejszego wykrycia np. wałeczków, tłuszczu i t. p. składników powinny—zdaniem moim—znaleść bodaj skromne miejsce w podręczniku. Bardzo szczegółowy i poprawny alfabetyczny spis rzeczy, umieszczony na końcu książeczki podnosi w wysokim stopniu użyteczność dziełka.

Br. Duchowicz (Lwów).

Inż. Feliks Bańkowski. Gazownie miejskie jako źródło dochodów dla miast. Str. 54. Wilno, 1909.

Zanim głos w tej sprawie zabiorą specjaliści, zaznaczamy tylko zjawienie się pożytecznej książeczki napisanej przez wybitnego specjalistę. Na treść książeczki złożyły się artykuły z pism codziennych i odczyty, jakie wygłaszał inż. Bańkowski w sprawie zakładania gazowni przez miasta. Gazownie, będące własnością miast, są dla tych ostatnich bardzo ważnym źródłem dochodów. U nas dotychczas prawie wszystkie gazownie miejskie są w rękach koncesyonaryuszów niemieckich, ciągnących z tego wielkie zyski. Miasta galicyjskie (nawet niewielkie), wyzwoiliwszy swoje zakłady gazowe z pod wpływów niemieckich, osiągnęły w ostatnich czasach znaczne korzyści budżetowe. Zestawienie obliczeń produkcji gazu i elektryczności zajmuje znaczną część tej obywatelskiej pracy.



Bibliografia „Chemika Polskiego“.

(Maj—Czerwiec 1909).

Albrecht M. i E. Das Erdöl u. seine Produkte. Lipsk. S. Hirzel. (7,50 m.).

Andés L. E. Wasch—Bleich—Blau—Stärke—u. Glanzmittel. Wiedeń. A. Hartleben. (5 m.).

Beltzer Fr. La chimie industrielle moderne. Tom I. (20 fr.).

Billiter J. Die elektrochemischen Verfahren d. chemischen Grossindustrie. Tom I. Halla. W. Knapp. (12 m.).

Bouchonnet A. Industrie du plomb et du mercure. 2 tomy. (10 fr.).

Cavalier J. Leçons sur les alliages métalliques. (12 fr.).

Claude G. Air liquide, oxygène, azote. (15 fr.).

Crato E. Massanalyse. Lipsk. J. Barth. (6,80 m.).

Douzal E. Production électrique de l'ozone et applications à l'industrie... (17 fr.).

red. **Engler C. i Höfer H.** Das Erdöl. 5 tomów. Lipsk. S. Hirzel.

Freundlich H. Kapillarchemie. Lipsk. Akad. Verl. (16,30 m.).

Fritsch J. Fabrication des engrais chimiques.... (20 fr.).

Glikin W. Biochemisches Taschenbuch. Berlin. Borntraeger. (12 m.).

red. **Grossmann H.** Fortschritte d. Chemie, Physik u. physikalischen Chemie (12 zeszytów). Berlin. G. Borntraeger. (12 m.).

Harper, Walt B. Die Destillation industrieller u. forstwirtschaftlicher Holzabfälle. Berlin. J. Springer. (16 m.).

Hebing C. Ölfarbe u. Ölfarbenstriche. Monachium. Callwey. (4 m.).

Lauber Ed. (*oprac.* A. Sansone i inni). ...Jahresbericht üb. die Fortschritte d. Zeugsdruks- u. verwandter Industrie. Zesz. V i VI. Lipsk. G. Fock. (po 2 m.).

Lichtenecker K. i Artmann P. Naturlehre.... Grundriss d. Chemie. Halla. W. Knapp. (6 m.).

Massot V. Précis de l'analyse des apprêts. (7,50 fr.).

red. **Mewes R.** Grossgasindustrie. Thermodynamik des Gase u. Dämpfe.... Lipsk. H. Degener. (18 m.).

Orloff J. E. Formaldehyd. (przekład z rosyjskiego). Lipsk. J. A. Barth. (10 m.).

Ries Chr. Das Licht in seinen elektrischen u. magnetischen Wirkungen. Lipsk. J. Barth. (5 m.).

Rolet A. L'industrie du beurre. (4 fr.).

Rupe H. Anleitung zum Experimen-

tieren in der Vorlesung üb. organische Chemie. Brunświk. F. Vieweg. (5 m.).

Sidersky. Manuel du chimiste de sucrerie. (5 fr.).

Stoermer R. Die Oxydations- u. Reductionsmethoden d. organischen Chemie. Lipsk. G. Thieme. (7 m.).

Villiers A., Collin E. i Fayette M. Traité des falsifications et altérations des substances alimentaires. (9 fr.).

Walter E. Die alkoholfreie Industrie. Fankfurt n. O. G. Harnecker. (5 m.).

Nowe wydania dzieł dawniejszych.

Appelhans B. Die Getränke d. Gegenwart. Wyd. 2-e. Trier, 1908. N. Besselich. (4 m.).

Arends G. Neue Arzneimittel... Wyd. 3-e (znacznie powiększone). Berlin. J. Springer. (6 m.).

Arnold C. Repetitorium der Chemie. Wyd. 13-e. Hamburg. L. Voss. (7 m.).

Arrhenius S. Theorien d. Chemie. (Przekł. z angielskiego). Wyd. 2-e (znacznie powiększone). Lipsk. Akad. Verl. (7,50 m.).

Buchheister G. A. Handbuch d. Drogisten-Praxis. Wyd. 9-e. Berlin. J. Springer. (12 m.).

Miller W. i Kiliani H. Kurzes Lehrbuch d. analytischen Chemie. Wyd. 6-e. Monachium. Th. Ackermann. (10 m.).

Nernst W. Theoretische Chemie vom Standpunkte d. Avogadroschen Regel u. der Thermodynamik. Wyd. 6-e. Stuttgart. F. Enke. (20 m.).

Richter V. (*oprac.* Anschütz i Schroetter). Chemie d. Kohlenstoff-Verbindungen od. organische Chemie. Wyd. 11-e. Tom I. Die Chemie d. Fettkörper. Bonn. F. Cohen. (18 m.).

Schucht L. Die Fabrikation d. Superphosphates. Wyd. 3-e. Brunświk. F. Vieweg. (18 m.).

Nowe broszury.

Boyer J. La synthèse des pierres précieuses. (2,50 fr.).

Donath Ed. Über d. Ersatz d. Schwefelwasserstoffes i. d. qualitativen chemischen Analyse. Lipsk. S. Hirzel. (2,80 m.).

Hähnel O. ...Darstellung v. reinem Stickstoff.... Berlin. R. Trenkel. (2 m.).

Himstedt Fr. Elektronen u. d. Konstitution d. Materie. Freiburg. (1,60 m.).



Kremann R. Ueber d. Anwendung d. thermischen Analyse zum Nachweis chemischer Verbindungen. (Odczyt). Stuttgart. F. Enke. (2,40 m.).

Lorenz R. i Kaufler F. Elektrochemie geschmolzener Salze. Lipsk. J. Barth. (3,60 m.).

Münster H. Die Vermehrung der Kaliwerke u. der Kaliabsatz. Halla. W. Knapp. (3,60 m.).

Repertoire des industries. Gaz et électricité. 1909. (3 fr.).

Riemann C. Gewinnung u. Reinigung d. Kochsalzes. Halla. W. Knapp. (3,20 m.).

Rzehulka A. Nickelgewinnung. Katowice. Nöhm. (2,50 m.).

Thallner O. Elektrometallurgische Prozesse... Katowice. „Phönix“. (1 m.).

Thomson J. J. Elektrizität u. Materie. Wyd. 2-e. (Monografie: „Wissenschaft“). Brunszwik. F. Vieweg. (3 m.).

Timm H. Limonaden u. alkoholfreie Getränke. Wiedeń. A. Hantleben. (3 m.).

Urban K. Laboratoriumsbuch f. d. Industrie d. verflüssigten [u. komprimierten] Gase. Halla. W. Knapp. (1,80 m.).

Valeur A. Action de l'ozone sur les composés organiques. (4 fr.).

Wiadomości bieżące.

Poczynając od d. 28-go grudnia 1909 r. po dzień 6 stycznia 1910 r. ma się odbyć w Moskwie XII zjazd rosyjskich przyrodników i lekarzy. Celem tego zjazdu ma być przyjsięcie z pomocą nauczaniu i działalności naukowej z zakresu nauk przyrodniczych, głównie — dokładne zbadań Rosyi, oraz danię możności rosyjskim przyrodnikom wzajemnego poznania się.

Członkiem zjazdu może być każdy, kto naukowo zajmuje się przyrodoznawstwem, ale prawo głosu na zjeździe posiadają tylko uczeni, którzy napisali dzieło lub też pracę samodzielną z zakresu nauk przyrodniczych, a także profesorowie wykładający nauki przyrodnicze w wyższych lub średnich zakładach naukowych. Dyplomy na członków XII-go zjazdu wydawane nie będą. Posiedzenia zjazdu będą ogólne i sekcyjne; na posiedzeniach ogólnych będą odczytywane referaty charakteru ogólnego i rozstrzygane zagadnienia dotyczące całego zjazdu; na sekcyjnych zaś będą komunikowane i roztrząsane badania i obserwacje, mające dla danej gałęzi przyrodoznawstwa znaczenie więcej specjalne.

Na zjeździe są proponowane następujące sekcje: a) matematyczna z podsekcją mechaniki i astronomii, b) fizykalna, c) fizyko-geograficzna i meteorologiczna z podsekcją areonautyki, d) chemiczna, e) mineralogiczna i geologiczna, f) botaniczna, g) zoologiczna, h) anatomii i fizjologii człowieka i zwierząt z podsekcją histologii i embryologii, i) geograficzna, etnograficzna i antropologiczna z podsekcją statystyki, k) agronomiczna, l) naukowo-medyczna i m) naukowo-hygieniczna.

Zwyczajem, przyjętym na zjazdach poprzednich, każdy z uczestników XII-go zjazdu składa do kasy rb. trzy wyłączenie na cele naukowe i potrzeby zjazdu.

W celu przygotowania robót przedwstępnych dla otwarcia zjazdu, został uformowany komitet wykonawczy, w skład którego weszli następujący profesorowie: prezes komitetu wykonawczego XII-go zjazdu D. N. Anuczyn (on też jest kierownikiem sekcji geograficznej, etnograficznej i antropologicznej), wiceprezes A. P. Pawłow; członkowie: N. A. Umow (kierownik sekcji fizykalnej), K. A. Andrejew, A. P. Sabaniew, K. A. Timiriazew (kierownik sekcji botanicznej), A. P. Sokół, N. E. Żukowski (kierownik sekcji matematycznej i podsekcji areonautyki), W. K. Cerkaskij (kierownik podsekcji astronomicznej), M. A. Menzibir (kierownik sekcji zoologicznej), N. J. Zograf, B. K. Młodziejewskij, N. D. Zieliński (kierownik sekcji chemicznej), L. K. Łachtin, W. I. Wiernadskij (kierownik sekcji mineralogicznej i geologicznej), P. N. Lebiediew, I. A. Kabłukow, A. N. Sabanin (kierownik sekcji agronomicznej), D. F. Jegorow, S. A. Czantygina (kierownik podsekcji mechaniki), M. I. Golenkin, A. M. Nastinkow, F. N. Kraszennikow, N. A. Kabłukow (kierownik podsekcji statystyki), D. N. Ziernow, L. Z. Morochowicz, A. B. Focht, W. D. Szerwinski (kierownik sekcji naukowo-medycznej), W. S. Gulewicz, S. F. Butnow (kierownik sekcji naukowo-hygienicznej), I. F. Ogniew (kierownik sekcji anatomii i fizjologii człowieka i zwierząt z podsekcją histologii i embryologii); sekretarze: E. E. Lejst (kierownik sekcji geografii fizykalnej i meteorologii) i G. A. Kożownikow.

Podając powyższe do ogólnej wiadomości, członkowie komitetu zwracają się do kolegów pracujących na polu nauk przyrodniczych z prośbą o zaszczytowanie XII-go zjazdu przyrodników i lekarzy przez wzięcie udziału osobiście lub przez nadesłanie swych prac naukowych. Ponieważ komitet chciałby wcześniej wiedzieć na



jaką ilość uczestników liczyć może, zwraca się przeto z uprzejmą prośbą do osób, mających zamiar wziąć udział w zjeździe o łaskawe zawiadomienie komitetu o zamiarze przybycia do Moskwy, nie później jak do d. 1 listopada r. b., załączając swój adres i sekcję, do której chcą się zapisać, pod adresem komitetu zjazdu lub jego sekretarza do uniwersytetu.

Komitet wykonawczy użyje wszelkich starań ażeby pobyt członków zjazdu w Moskwie uczynić dla nich jak najpożytejszym, ułatwiając przytem zwiedzenie wszystkich osobliwości, instytucji naukowych, muzeów, laboratoriów i t. p.

Szczegółowy program zajęć XII-go zjazdu będzie w odpowiednim czasie członkom zjazdu zakomunikowany.

Towarzystwo Naukowe Warszawskie. W dniu 3-m z. m. w lokalu Towarzystwa Naukowego Warszawskiego odbyło się posiedzenie Wydziału III-go Towarzystwa, na którym zostały wygłoszone następujące komunikaty i referaty: P. Wł. Janowski — Bezpośrednie zapisywanie ruchów lewego przedsionka serca przez przerwę. P. K. Rzętkowski (gość) — W sprawie chemizmu mięśnia sercowego w stanach jego niedomogi, oraz — Badania nad leukocytozą w stanach zakaźnych. P. T. Banachiewicz — Sposób fotograficzny wyznaczania czasu i szerokości geograficznej. P. Z. Weyberg — O łyszczykach skałotwórczych. P. Wł. Gorczyński — W kwestyi wpływu absorbcyjnego pary wodnej w atmosferze ziemskiej. P. Wł. Sierpiński — O zależnościach między zasadniczymi własnościami symbolu Legendrea.

Sekretarz Towarzystwa Wł. Janowski.

Handel zagraniczny Anglii. Poza czerwcem, wrześniem i grudniem, wszystkie inne miesiące roku ubiegłego zaznaczyły się w handlu zagranicznym Anglii niekorzystnie, ostateczny wobec tego bilans handlowy przedstawia się bardzo ujemnie. Rezultatu tego nie zdołaly zmniejszyć bardzo ożywione obroty handlowe za grudzień. Wartość wywozu spadła o 49 milionów £., a wartość przywozu o 53,7 milionów £. Szczególniej silnie obniżył

się wywóz żelaza i stali oraz towarów tkackich.

Przytaczamy poniżej dane za ostatnie trzy lata.

	W a r t o ś ć	
	Przywozu	Wywozu
	w funtach szterlingów	
1906	607,388,500	375,575,338
1907	646,807,942	426,036,033
1908	593,140,723	377,219,579

Ruch handlowy złota w monetach i sztabach tak się przedstawia:

	Przywóz	Wywóz
1906	63,330,653 £.	61,482,552 £.
1907	73,072,439 £.	67,786,858 £.
1908	56,472,203 £.	63,252,987 £.

Dokoła powyżej przytoczonych cyfr toczy się zasadniczy spór pomiędzy różnymi partiami w Anglii. Zwolennicy ochrony celnej widzą w tych cyfrach dowód bankructwa wolnego handlu, wolnohandlowcy zaś dopatrują się tylko przyczyny upadku handlu angielskiego w ogólności światowej depresji ekonomicznej.

Skutki bojkotu tureckiego omawiane były przez korporacje przemysłowe i kupieckie w Tryeście i Bielsku. Izba handlowa i przemysłowa w Tryeście obradowała nad szkodami, które poniósł Tryest skutkiem bojkotu towarów austriackich w Turcji. Członek tej izby, Xidias, oświadczył, że ulgi przyznane przez rząd austriacki przemysłowcom i kupcom w Tryeście są za małe wobec poniesionych szkód, które wynoszą co najmniej 5 milionów koron. Świat handlowy w Tryeście domaga się ulg w wysokości 179,000 koron, gdy rząd chce przyznać zaledwie 30,000 koron.

Grupa przemysłowców sukienniczych Związku przemysłowego w Bielsku na zwołanem w tym celu zgromadzeniu omawiała skutki bojkotu i uchwaliła domagać się od rządu zniesienia, względnie odpisania podatku zarobkowego dla poszkodowanych firm.

Zarząd Koła Chemików uprasza Kolegów o nadsyłanie do biblioteki Koła prac, książek i czasopism.

Redaktor i Wydawca B. Miklaszewski.

Członkami Drukarni Naukowej, Warszawa, Hoża 60.

