

Badania nad kwasami hydroksamowymi

VI. O własnościach chemicznych i czynności grzybobójczej pewnych pochodnych kwasów aryloksyaceto-hydroksamowych

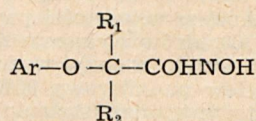
Z. Eckstein i T. Urbański

Zakład Syntezy Organicznej Polskiej Akademii Nauk, Warszawa,
Katedra Technologii Organicznej II Politechniki, Warszawa

547.298.71:632.952

Otrzymano szereg kwasów aryloksyaceto-hydroksamowych (tabela 1) oraz ich N-acetylowych pochodnych (tabela 2) w celu zbadania przydatności tych związków jako środków o działaniu grzybobójczym. Hamujące działanie tych substancji na wzrost grzybów zbadali metodą fenolową doc. R. Kowalik i mgr E. Czerwińska (Instytut Barwników i Półproduktów, Warszawa). Aktywność syntetycznych związków porównywano ze znanymi środkami grzybobójczymi („spergon” i p-chloro-m-krezol); wyniki podano w tabeli 3.

W poszukiwaniu środków chemicznych działających grzybobójczo, a nie zawierających metali ciężkich, autorzy uważali za celowe zbadanie pochodnych kwasów aryloksyaceto-hydroksamowych o ogólnym wzorze:



Związki tego typu są stosunkowo mało znane; w literaturze opisano szczegółowo tylko kwas fenoksyaceto-hydroksamowy, który był badany pod względem zdolności tworzenia chelatów¹⁾. Spotykamy też w literaturze wzmianki o czynności chwastobójczej kwasu 2,4-dwuchlorofenoksyaceto-hydroksamowego²⁾ oraz o aktywności przeciwgruźliczej kwasu 1-naftoksyaceto-hydroksamowego³⁾, własności natomiast tych związków nie były opisane.

Kwasy aryloksyaceto-hydroksamowe otrzymano działając nadmiarem hydroksyloaminy i metanolanu sodowego na roztwór odpowiednich estrów etylowych kwasów aryloksyoctowych⁴⁾ w metanolu. Własności otrzymanych produktów przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. R—O—CH₂COHNOH

Nr	R	Temp. topn. (°C)	Wydaj- ność (%)	Analizy	
				Obli- czano N (%)	Otrzy- mano N (%)
I	C ₆ H ₅	114	73,9	—	—
II	2-OH-C ₆ H ₄	134 — 135	84,6	7,65	7,9
III	2-Cl-C ₆ H ₄	132 — 133	88,8	6,9	7,0
IV	3-Cl-C ₆ H ₄	133 — 134	88,8	6,9	7,2
V	4-Cl-C ₆ H ₄	136 — 137	93,0	6,9	7,2
VI	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	158 — 159	89,4	5,9	6,2
VII	3,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	143 — 144	95,4	5,9	6,15
VIII	2,5-Cl ₂ -C ₆ H ₃	147 — 148	95,3	5,9	6,2
IX	2,4,5-Cl ₃ -C ₆ H ₂	153 — 154	98,7	5,2	5,4
X	2,4,6-Cl ₃ -C ₆ H ₂	155 — 156	93,5	5,2	5,4
XI	2,3,4,5,6-Cl ₅ -C ₆	165 — 166	95,6	4,2	4,2
XII	2-CH ₃ -C ₆ H ₄	105,5 — 107	85,5	7,7	8,0
XIII	3-CH ₃ -C ₆ H ₄	95 — 95,5	84,2	7,7	7,8
XIV	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	136,5 — 137,5	89,0	7,7	7,9
XV	4-Cl-2-CH ₃ -C ₆ H ₃	139,5 — 140,5	90,9	6,5	6,65
XVI	4,6-Cl ₂ -2-CH ₃ -C ₆ H ₃	148 — 149	94,7	5,6	5,9
XVII	2-NO ₂ -C ₆ H ₄	156,5 — 157	80,0	13,2	13,5
XVIII	3-NO ₂ -C ₆ H ₄	143 — 144,5	91,2	13,2	13,15
XIX	4-NO ₂ -C ₆ H ₄	156 — 157,5	86,3	13,2	13,4
XX	2,4-Cl ₂ -5-NO ₂ -C ₆ H ₂	145 — 146	70,1	10,0	10,15
XXI	C ₁₀ H ₇ -1	139 — 140,5	92,1	6,45	6,7
XXII	C ₁₀ H ₇ -2	162 — 163	93,2	6,45	6,5
XXIII	1-naftyloaceto-	164 — 165	86,7	7,0	7,1
XXIV	α,α-dwumetylofe- noksyaceto-	132 — 133,5	88,4	7,2	7,3

*) Wszystkie temperatury topnienia z rozkładem.

Wymienione kwasy hydroksamowe są to substancje krystaliczne, dają one typową reakcję z chlorkiem żelazowym w roztworze wodno-alkoholowym lub alkoholowym. Niezwykle łatwo ulegają acetylowaniu przez lekkie ogrzanie z nadmiarem bezwodnika octowego. Własności N-acetylowych pochodnych przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. R—O—CH₂COHNOCOCH₃

Nr	R	Temp. topn. (°C)	Wydaj- ność (%)	Analizy	
				Obli- czano N (%)	Otrzy- mano N (%)
XXV	C ₆ H ₅	ciecz	92,1	—	—
XXVI	2-OH-C ₆ H ₄	107,5 — 108,5	84,2	6,2	6,1
XXVII	2-Cl-C ₆ H ₄	73,5 — 75,5	32,1	5,7	5,95
XXVIII	3-Cl-C ₆ H ₄	65 — 66	41,6	5,7	5,8
XXIX	4-Cl-C ₆ H ₄	84 — 85	30,0	5,7	6,1
XXX	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	106,5 — 108	95,1	5,0	5,2
XXXI	3,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	76 — 77,5	85,2	5,0	5,1
XXXII	2,5-Cl ₂ -C ₆ H ₃	133 — 134,5	84,7	5,0	4,9
XXXIII	2,4,5-Cl ₃ -C ₆ H ₂	158 — 159	88,8	4,5	4,8
XXXIV	2,4,6-Cl ₃ -C ₆ H ₂	121 — 122	81,9	4,5	4,6
XXXV	2,3,4,5,6-Cl ₅ -C ₆	156 — 158	79,8	3,7	4,0
XXXVI	2-CH ₃ -C ₆ H ₄	64 — 65	60,1	6,3	6,5
XXXVII	3-CH ₃ -C ₆ H ₄	ciecz	65,2	—	—
XXXVIII	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	93,5 — 95	84,2	6,3	6,5
XXXIX	4-Cl-2-CH ₃ -C ₆ H ₃	109 — 110	81,6	5,4	5,7
XL	4,6-Cl ₂ -2-CH ₃ -C ₆ H ₃	93,5 — 94,5	89,0	4,8	4,8
XLI	2-NO ₂ -C ₆ H ₄	130,5 — 132	70,0	11,0	11,1
XLII	3-NO ₂ -C ₆ H ₄	103 — 104	82,0	11,0	10,9
XLIII	4-NO ₂ -C ₆ H ₄	133 — 134	78,0	11,0	10,9
XLIV	2,4-Cl ₂ -5-NO ₂ -C ₆ H ₂	147 — 148,5	20,8	8,7	8,6
XLV	C ₁₀ H ₇ -1	109,5 — 111,5	83,4	5,4	5,7
XLVI	C ₁₀ H ₇ -2	135 — 136	85,7	5,4	5,6
XLVII	1-naftyloaceto-	130 — 131,5	92,4	5,8	6,1
XLVIII	α,α-dwumetylo- fenoksyaceto-	56 — 57,5	83,6	5,9	5,9

Pochodne acetylowe, w przeciwieństwie do kwasów hydroksamowych, są substancjami krystalicznymi o ostrej temperaturze topnienia bez rozkładu. Dają one z chlorkiem żelazowym w roztworze alkoholowym lub wodno-alkoholowym zabarwienie żółte, zmieniające się w miarę stania na zielonkawo-żółte. Po kilku lub kilkunastu godzinach roztwór przybiera zabarwienie typowe dla kwasów hydroksamowych (wolne kwasy hydroksamowe dają zabarwienie winiowe, względnie krwisto-czerwone). Taką kolejność zmiany zabarwienia w reakcji acetylowych pochodnych kwasów hydroksamowych stwierdzono w jednej z poprzednich prac⁵⁾; obecne obserwacje wskazują, że ma ona charakter ogólny i może być uważana za reakcję charakterystyczną dla N-acetylowych pochodnych kwasów hydroksamowych. Zmiana barwy na kolor krwisty czerwony wskazuje na proces hydrolizy grupy acetylowej i powstanie wolnych kwasów hydroksamowych, co nie było dotychczas opisane w litera-

turze. W tych przypadkach, gdy pochodne acetylowe kwasów aryloksyacetohydroksamowych nie były ciałami stałymi, otrzymane oleiste ciecz dawały również charakterystyczne dla acetylowych pochodnych zabarwienie z chlorkiem żelazowym.

Czynność grzybobójczą wymienionych w tabeli 1 kwasów aryloksyacetohydroksamowych (II—XXII) oraz kwasu 1-naftyloacetohydroksamowego (XXIII) i α,α -dwumetylofenoksyacetohydroksamowego (XXIV) zbadali metodą fenolową Doc. R. Kowalik i Mgr E. Czerwińska (Pracownia Mykologiczna Instytutu Barwników i Półproduktów, Warszawa). Otrzymane wyniki zestawiono w tabeli 3, w której porównano aktywność tych związków ze znanymi środkami grzybobójczymi („spergon” i p-chloro-m-krezol).

Tabela 3. Aktywność grzybobójcza pochodnych kwasów aryloksyacetohydroksamowych

Związek badany Nr	Stężenie w % substancji badanej (wagowo) na objętość podłoża agarowego, hamujące całkowicie wzrost grzyba:		
	<i>Fusarium culmorum</i>	<i>Alternaria solani</i>	<i>Rhizoctonia solani</i>
I	nie badano	nie badano	nie badano
II	0,5	0,5	0,5
III	0,25	0,1	0,1
IV	0,1	0,05	0,1
V	0,05	0,25	0,5
VI	0,025	0,025	0,025
VII	0,05	0,025	0,025
VIII	0,05	0,05	0,025
IX	0,5	0,5	0,5
X	0,05	0,05	0,025
XI	0,5	0,5	0,55
XII	0,5	0,5	0,2
XIII	0,5	0,25	0,25
XIV	0,05	0,1	0,25
XV*	0,005	0,5	0,05
XVI	0,5	0,5	0,5
XVII	1,0	1,0	1,0
XVIII	1,0	0,5	0,25
XIX	1,0	1,0	1,0
XX	0,05	0,05	0,05
XXI	0,05	0,05	0,05
XXII	0,5	0,5	0,5
XXIII	1,0	1,0	1,0
XXIV	1,0	1,0	1,0
Spergon*)	0,125	0,125	0,25
p-chloro-m-krezol	0,01	0,01	nie badano

*) Nazwa handlowa 2,3,5,6-czterochloro-p-benzochinon

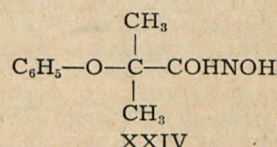
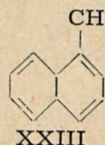
Na podstawie wyników dotychczasowych badań czynności grzybobójczej pochodnych kwasu fenoksyacetohydroksamowego można wysnuć pewne ogólne wnioski o istnieniu zależności między budową chemiczną tych związków a ich działaniem fizjologicznym. Uderza przede wszystkim wyraźna zależność czynności grzybobójczej od rodzaju i położenia podstawników przy pierścieniu benzenowym. Pochodne mające grupę nitrową w pierścieniu benzenowym nie wykazują żadnej aktywności.

Podstawienie wodoru chlorem podnosi aktywność związku, a w przypadku para pochodnej stwierdzono wybitne działanie selektywne w stosunku do *Fusarium culmorum*. Szczególnie wysoką aktywnością grzybobójczą odznaczają się pochodne dwuchlorowe kwasu fenoksyacetohydroksamowego (VI, VII i VIII). Wymiana dwóch wodorów w pierścieniu na atomy chloru w pozycjach: 2,4-; 3,4- oraz 2,5- powoduje powstanie związków wybitnie aktywnych grzybobójczo. Uderzający jest fakt, że z kwasów trójchloro-podstawionych bardziej aktywny jest kwas 2,4,6-trójchlorofenoksyacetohydroksamowy (X), podczas gdy jego izomer 2,4,5-trójchlorowy jest około dziesięciokrotnie mniej aktywny.

Zupełnie nieoczekiwane było stwierdzenie braku aktywności grzybobójczej kwasu 2,3,4,5,6-pięciochlorofenoksyacetohydroksamowego (XI) oraz jej przejaw u kwasu 5-nitro-2,4-dwuchlorofenoksyacetohydroksamowego (XX). Aktywność grzybobójcza kwasu p-metylofenoksyacetohydroksamowego (XIV) zdaje się wskazywać wyraźnie na uaktywniające działanie podstawnika w pozycji para bez względu na

to, czy jest on chlorem czy też grupą metylową. Kwas 4-chloro-2-metylofenoksyacetohydroksamowy (XV) działa szczególnie aktywnie przeciw *Fusarium culmorum* oraz *Rhizoctonia solani*.

Wśród pochodnych naftalenowych kwas 1-naftoksyacetohydroksamowy (XXI) jest wybitnie czynny grzybobójczo, podczas gdy jego analog kwas 2-naftoksyacetohydroksamowy (XXII) wykazuje około dziesięciokrotnie niższą aktywność. Ten fakt „odwrócenia aktywności fizjologicznej” pochodnych kwasów naftoksyoctowych (jako stymulator wzrostu roślin jest używany kwas 2-naftoksyoctowy, podczas gdy kwas 1-naftoksyoctowy jest substancją nieczynną) był nieoczekiwany. Wydaje się, że to odwrócenie aktywności grzybobójczej spowodowane jest wprowadzeniem do budowy kwasów naftoksyoctowych reszty hydroksyloaminowej. Dla częściowego potwierdzenia tego założenia przyrządzono kwas 1-naftyloacetohydroksamowy (XXIII):



Badania wykazały, że kwas ten jest również nieaktywny grzybobójczo (podczas gdy kwas 1-naftylooctowy, jego amid oraz pochodne estrowe, należą do silnie aktywnych praktycznie stosowanych stymulatorów wzrostu roślin⁶⁾). Podobny brak aktywności grzybobójczej wykazuje kwas α,α -dwumetylofenoksyacetohydroksamowy (XXIV), mimo że według danych z literatury⁷⁾ niektóre pochodne kwasu α,α -dwumetylofenoksyoctowego wykazują silne działanie grzybobójcze.

Stwierdzono, że kwasy 2,4-dwuchloro-, 2,4,5-trójchloro- oraz 2-metylo-4-chlorofenoksyacetohydroksamowe (VI, IX i XV) w stężeniu 0,00005% nie posiadają żadnego działania stymulującego wzrost badanych drobnoustrojów. Dane te wskazują również na brak zależności między czynnością grzybobójczą kwasów aryloksyacetohydroksamowych a działaniem stymulującym wzrost oraz działaniem chwastobójczym odpowiednich kwasów chloroaryloksyoctowych. Związki VI, VIII, XV i XX typuje się do badań w warunkach polowych.

Część doświadczalna

Otrzymywanie kwasów aryloksyacetohydroksamowych

Przyrządzono je metodą ogólną w sposób następujący: 17,4 g suchego dobrze sproszkowanego chlorowodoru hydroksyloaminy (0,25 mola) rozpuszczono w 100 ml bezwodnego metanolu przez ogrzewanie pod chłodnicą zwrotną na łaźni wodnej. Do powstałego roztworu, po jego ochłodzeniu do 30–40°, dodano następnie roztwór metanolanu sodowego sporządzonego przez działanie 8,5 g sodu metalicznego (0,35 mola) na 150 ml alkoholu metylowego.

Po dobrym ochłodzeniu odsączono powstały chlorek sodowy, a do klarownego przesączu dodawano 0,1 mola odpowiedniego estru etylowego kwasu aryloksyoctowego. Mieszaninę reakcyjną zostawiano zwykle na przeciąg 24 godzin w temperaturze pokojowej. Po upływie tego czasu badano próbkę roztworu przez jego odparowanie na łaźni wodnej i rozpuszczenie pozostałości w wodzie destylowanej. Jeśli powstały roztwór był klarowny, względnie tylko słabo opalizował, to wówczas odparowywano metanol pod zmniejszonym ciśnieniem, a pozostałość destylacyjną rozpuszczano w wodzie destylowanej i kwas hydroksamowy wydzielano przez zakwaszenie kwasem mineralnym lub octowym.

W niektórych przypadkach przy rozpuszczaniu osadu pozostałego po odparowaniu metanolu obserwowano początkowe tworzenie się klarownych roztworów, które szybko mętniały i następowało wydzielenie osadu. Okazało się, że osad ten był wolnym kwasem hydroksamowym zanieczyszczonym drobną ilością jego soli sodowej.

Osady kwasów aryloksyacetohydroksamowych, po ich odsączeniu i wysuszeniu, krystalizowano z odpowiedniego rozpuszczalnika (najczęściej z bezwodnego alkoholu etylowego). Tylko kwasy p-nitrofenoksy-, 2,3,4,5,6-pięciochlorofenoksy- oraz o-hydroksyfenoksyacetohydroksamowe wydzielaly się z mieszaniny reakcyjnej pod postacią trudnorozpuszczalnej (w tych warunkach) soli sodowej już po kilku względnie kilkudziesięciu minutach. Sole te odsączano i rozkładano w sposób wyżej opisany.

Sól sodowa kwasu 2-naftoksyacetohydroksamowego wydzieliła się z mieszaniny reakcyjnej po 24 godzinach stania w temperaturze pokojowej. Jest ona stosunkowo trudno rozpuszczalna w wodzie.

Kwas o-hydroksyfenoksyacetohydroksamowy (II) oczyszczano przez krystalizację z wody, gdyż rozpuszcza się on doskonale na ciepło, a na zimno wydzieliła się w postaci bezbarwnych łusek.

Acetylowanie kwasów aryloksyacetohydroksamowych

5,0 g odpowiedniego kwasu aryloksyacetohydroksamowego (I—XIX, XXI, XXII i XXIV) zmieszano z 15 ml bezwodnika octowego i podgrzewano ostrożnie na łaźni wodnej aż do powstania klarownego roztworu. Ogrzewać należy możliwie krótko, wstrząsając zawartość kolbki, gdyż dłuższe ogrzewanie powoduje jakieś bliżej nie badane przemiany uniemożliwiające wydzielenie produktu acetylowania w postaci krystalicznej. Mieszaninę reakcyjną zostawiano zwykle na 2—3 godziny w temperaturze pokojowej, a następnie nadmiar bezwodnika octowego rozkładano przez stopniowe dodawanie wody destylowanej przy energicznym wstrząsaniu. Wydzielony w ten sposób produkt odsączano, przemycano wodą i oczyszczano przez krystalizację z odpowiedniego rozpuszczalnika. Wszystkie produkty są dobrze rozpuszczalne w alkoholu, niektóre z nich (XXVII—XXIX, XXXVI, XXXVIII, XLVII) krystalizowano z mieszaniny benzenu i eteru nadtowego.

W przypadku acetylowania kwasu 5-nitro-2,4-dwuchloro-fenoksyacetohydroksamowego (XX) mieszaninę reakcyjną ogrzewano na łaźni wodnej w ciągu 5—10 minut. Produkt acetylowania wydzielano przez wygotowanie surowego osadu z bezwodnym alkoholem etylowym. Trudno rozpuszczalna pozostałość wykryształizowano z benzenu. Produkt (XLIV) tworzy żółte kryształki, które dają żółte zabarwienie z chlorkiem żelazowym w roztworze alkoholowym, typowe dla acetylowanych kwasów hydroksamowych.

Autorzy składają podziękowanie Doc. R. Kowalikowi i Mgr E. Czerwińskiej za przeprowadzenie badań czynności grzybobójczej.

Otrzymano 9.VII.56

Краткое изложение

Получен ряд арилоксиацетгидросамовых кислот (табл. 1) и их N-ацетилпроизводных для исследования пригодности этих соединений с точки зрения их фунгистатического действия. Тормозящее действие этих веществ на рост грибов исследовали, применяя феноловый метод, доцент Р. Ковалик и магистр Э. Червинская (Институт Красителей и Полупродуктов, Варшава). Результаты этих исследований приведены в таблице 3. Активность синтезированных соединений сравнена с активностью известных фунгистатических средств („спергон” и п-хлор-м-крезол) применяемых для защиты растений.

Summary

Some aryloxyacetohydroxamic acids (table 1) and their N-acetyl derivatives (table 2) have been prepared, particularly from the point of view of their fungistatic activity. Experiments on fungistatic activity of these compounds have been carried out by Doc. R. Kowalik and Miss E. Czerwińska (Mycological Laboratory, the Institute of Dyes and Intermediates, Warsaw) using phenol test method. The results have been tabulated (table 3). Activity of synthesized substances has been compared with the known fungicides („spergon” and p-chloro-m-cresol) used for plant protection.

Literatura

1. Ley H., Männchen F., *Ber.*, **46**, 751 (1913)
2. Thompson H. E., Swanson C. P., Norman A. G., *Botan. Gaz.*, **107**, 476 (1946); *Chem. Abstr.*, **41**, 3902 (1947)
3. Urbański T., Malinowski S., Skowrońska-Serafinowa B., Chechelska B., Dąbrowska H., Fałęcki J., Gürne D., Halski L., Slopek S., Kamińska I., Venulet J., Jakimowska K., Urbańska A., *Gruźlica*, **22**, 681 (1954)
4. Eckstein Z., *Roczniki Chem.*, **30**, 631 (1956)
5. Eckstein Z., *Roczniki Chem.*, **28**, 549 (1954)
6. Mielnikow N. N., Baskakow Ju. A., Bokarijew K. S. *Chimnia gerbicide i stimulatorow rosta rastienij*, Moskwa 1954
7. Crowdy S. H., Wain R. L., *Ann. appl. Biol.*, **38**, 318 (1951); *Chem. Abstr.*, **47**, 251 (1953)

Badania nad przewodnictwem elektrycznym katalizatorów używanych do otrzymywania acetonu z alkoholu etylowego

A. Bielański, J. Dereń, J. Haber i J. Nedoma

Zakład Fizykochemii Zjawisk Powierzchniowych PAN
i Katedra Chemii Nieorganicznej Akademii Górniczo-Hutniczej

542.973:621.3.011.2

Przedstawiono wyniki badań nad zmianami przewodnictwa elektrycznego katalizatorów używanych do syntezy acetonu w czasie, gdy na ich powierzchni odbywa się reakcja dehydrogenacji alkoholu etylowego. Dla katalizatorów aktywnych stwierdzono liniową zależność między przyrostem logarytmu przewodnictwa $[\log \sigma]$ a wydajnością reakcji katalitycznej, przy czym wzrostowi przewodnictwa odpowiada wzrost wydajności. Dla katalizatorów zużytych a także dla próbek katalizatora nieaktywnego zależność ta miała również przebieg liniowy, wzrostowi przewodnictwa odpowiadał spadek wydajności.

W ostatnich latach coraz częściej spotyka się pogląd, że nośniki swobodnych ładunków w półprzewodnikach wpływają na ich własności sorpcyjne i katalityczne. Teoretyczne badania tego zagadnienia przeprowadzili Dowden¹⁾, Wolkenstajn²⁾ i Hauffe³⁾. W świetle tych teorii zarówno przewodnictwo elektryczne półprzewodników jak i ich własności sorpcyjne i katalityczne są uwarunkowane stanami elektronowymi półprzewodnika. Należało się zatem spodziewać istnienia zależności pomiędzy tymi własnościami.

Do ostatnich lat nie przeprowadzono równoczesnych pomiarów przewodnictwa elektrycznego katalizatorów i wydajności reakcji katalitycznej. Hauffe i Wagner w pracy z roku 1938⁴⁾ wspominali tylko o jednym nieudanym eksperymencie, w czasie którego nie udało się wyznaczyć wydajności reakcji katalitycznej. Weisz, Prater i Rittenhouse⁵⁾ podali w krótkim komunikacie z roku 1953, iż w czasie de-

hydrogenizacji cykloheksanu na katalizatorze $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ następuje najpierw obniżenie, a następnie podwyższenie przewodnictwa elektrycznego, któremu towarzyszył stopniowy spadek szybkości reakcji. Matwiejew i Boreskow⁶⁾ przeprowadzili pomiary przewodnictwa ZnO , gdy na jego powierzchni odbywała się katalityczna dehydrogenizacja alkoholu metylowego, zaś Miasnikow i Pszeżeczki⁷⁾ przeprowadzili te pomiary w czasie podobnej reakcji alkoholu izopropylowego. W obu pracach stwierdzono równoległe zachodzące zmiany szybkości reakcji i przewodnictwa elektrycznego, nie udało się jednak tym autorom sformułować matematycznej formy tej zależności.

Równocześnie z badaniami^{6, 7)} i niezależnie od nich obecni autorzy przeprowadzili i opublikowali szersze badania, dotyczące nie tylko katalizatorów jednoskładnikowych, lecz również mieszanin. W pracach tych przeprowadzono bada-