

ANNALES
UNIVERSITATIS MARIAE CURIE-SKŁODOWSKA
LUBLIN — POLONIA

VOL. XXXI/XXXII, 38

SECTIO AA

1976/1977

Instytut Chemii UMCS
Zakład Chemii Analitycznej i Analizy Instrumentalnej
Kierownik: doc. dr hab. Kazimierz Sykut

Marek PRZEGALIŃSKI

**Badanie mechanizmu procesów elektrodowych melaniny katecholowej
na KER**

Исследование механизма электродных процессов катехолового меланина на РКЭ

The Study of the Mechanism of Catechol Melanine Electrode Processes on DME

Melaniny są to wysokomolekularne biopolimery, szeroko rozpowszechnione w przyrodzie zarówno w organizmach roślinnych, jak i zwierzęcych. Rola melanin nie jest dotychczas w pełni poznana, wiadomo jednak, że między innymi biorą one udział w procesach przewodzenia ładunków elektrycznych, regulacji poziomu mikroelementów, ochrony przed nadmiarem promieni UV oraz pigmentacji [1—4]. Wiadomo ponadto, że zakłócenie poziomu melanin wiąże się z szeregiem schorzeń, jak np. parkinsonizm lub melanoma. Struktura melanin występujących w organizmach żywych jest złożona, zachowane pozostają w nich jednak chinoidowe elementy prekursorów, co umożliwia w ich badaniach zastosowanie metod elektrochemicznych. Informacje o elektrochemicznych właściwościach melanin są bardzo skąpe i w niniejszej pracy podjęto próbę wyjaśnienia mechanizmu procesów elektrodowych syntetycznie otrzymanej melaniny katecholowej na kropłowej elektrodzie rtęciowej.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Pomiary polarograficzne wykonano przy użyciu następujących przyrządów: 1) polarografię stałoprądową (DC) — za pomocą polarografu LP-60; 2) polarografię zmiennoprądową napięcia prostokątnego (SW) — za pomocą polarografu OH-104; 3) polarografię zmiennoprądową sinusoidalną

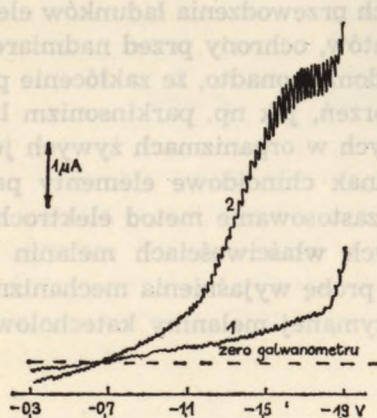
z rejestracją składowej pojemnościowej lub rzeczywistej — za pomocą polarografu wektorowego PLP-AC konstrukcji IChF PAN w Warszawie; 4) oscylopolarografię — za pomocą polaroskopu P-576. Jako elektrolit podstawowy stosowano wodny roztwór 1 M KOH, odtleniony gazowym N_2 . Elektrode odniesienia stanowiła nasycona elektroda kalomelowa.

Melaninę katecholową otrzymano przez utlenienie pirokatechiny w 0,1 M KOH za pomocą gazowego tlenu. Produkt wytrącano z alkalicznego roztworu kwasem solnym, a następnie poddawano dializie, po czym suszono na łaźni wodnej. Otrzymaną w ten sposób melaninę przechowywano w ekscyktorze i stanowiła ona substancję wyjściową do sporządzenia roztworów [5].

WYNIKI I Dyskusja

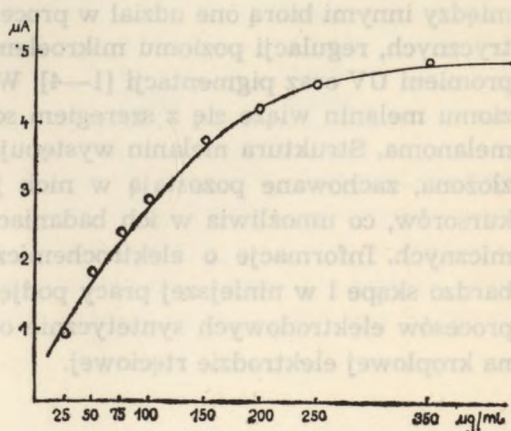
Redukcja melaniny katecholowej (MK) przebiega jednostopniowo. Na polarogramie DC (MK) tworzy jedną płaską falę, rozciągającą się w zakresie potencjałów od ok. $-1,05$ V do $-1,5$ V (ryc. 1). $E_{1/2}$ fali wynosi $-1,38$ V i zbiega się z wartością potencjału półfali drugiej fali tlenu w 1 M KOH [6].

Wykres ilustrujący zależność wysokości fali od stężenia MK nie przebiega prostoliniowo (ryc. 2). W zakresie stężeń 25—150 $\mu\text{g/ml}$ MK (co od-



Ryc. 1. Polarogram stałoprądowy (DC) melaniny katecholowej w 1 M KOH 100 mV/min.; 1 — polarogram odtlenionego roztworu 1 M KOH, 2 — polarogram melaniny katecholowej w 1 M KOH (roztwór odtleniony),

$$C_{MK} = 200 \mu\text{g/ml}$$

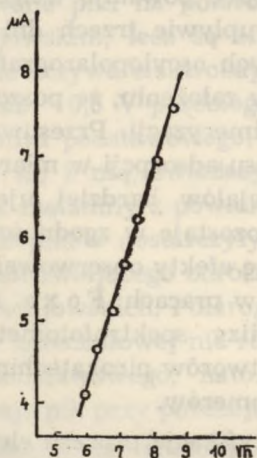


Ryc. 2. Zależność prądów granicznych fali (DC) od stężenia melaniny katecholowej

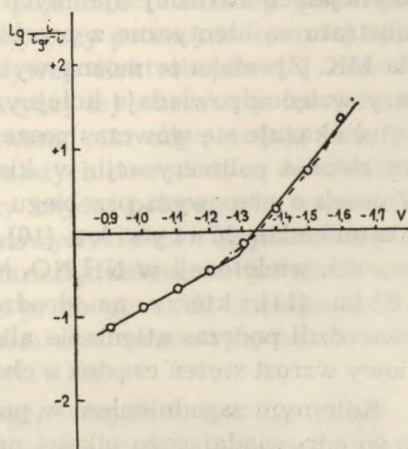
powiada $2,3 \cdot 10^{-4}$ — $1,4 \cdot 10^{-3}$ M/l benzochinonu) natężenie prądu granicznego wzrasta niemal liniowo. Przy stężeniach 150—350 $\mu\text{g/ml}$ MK (co odpowiada $1,4 \cdot 10^{-3}$ — $3,2 \cdot 10^{-3}$ benzochinonu) krzywa zależności igr od C przebiega mniej stromo.

Wartość prądu granicznego wzrasta wykładniczo wraz ze zwiększaniem wysokości zbiornika z rtęcią, zaś przedstawiona jako funkcja $\sqrt{h_{\text{Hg}}}$ przedstawia zależność liniową (ryc. 3). Taki przebieg zależności wskazuje na dyfuzyjny charakter procesu redukcji. Wraz ze wzrostem wysokości słupa rtęci kształt fali polarograficznej nie ulega zmianie, występuje natomiast niewielkie przesunięcie $E_{1/2}$ fali w stronę potencjałów ujemnych i przy wysokości zbiornika $h=75$ cm wartość $E_{1/2}$ wynosi $-1,42$ V, w porównaniu z $-1,38$ V przy $h=35$ cm. Zmiany temperatury wyraźnie wpływają na przebieg polarogramu. Powyżej 50°C fala nie wykształca się wyraźnie. Współczynnik temperatury prądu granicznego w zakresie 25 — 40°C wynosi średnio $1,8\%/^\circ\text{C}$, podczas gdy dla prądu dyfuzyjnego podawana jest wartość współczynnika temperaturowego [7] w granicach $1,6\%/^\circ\text{C}$ — $2,3\%/^\circ\text{C}$.

Zależność $\lg i/i_{\text{gr}}—i$ od E fali MK w zakresie $0,1 \leq i/i_{\text{gr}} \leq 0,9$ nie jest prostoliniowa. Zakrzywienie przebiega łagodnie, jednak można na krzywej wyróżnić dwa odcinki o nachyleniach: pierwszy — $0,46$ V/jedn. logarytmu i drugi — $0,20$ V/jedn. log. przecinające się przy potencjale ok. $-1,3$ V (ryc. 4). Większa stromość drugiego odcinka wskazuje na przyspieszenie procesu elektrodowego przy bardziej ujemnych potencjałach. Według Matsudy i Ayabego [8] zależność taka odzwierciedla proces quasi-



Ryc. 3. Zależność prądu granicznego fali (DC) melaniny katecholowej od $\sqrt{h_{\text{Hg}}}$



Ryc. 4. Analiza logarymiczna fali (DC) melaniny katecholowej

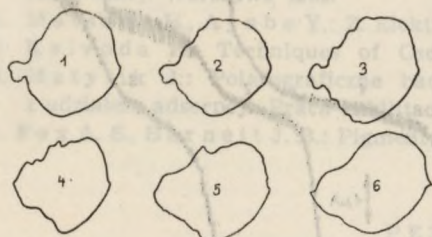
-odwracalny, kontrolowany zarówno szybkością transportu masy, jak i szybkością wymiany ładunku.

Na analogię między polarograficznym zachowaniem się niedotlenionego azotem roztworu elektrolitu podstawowego a odtlenionym roztworem melaniny w 1 M KOH wskazują też polarogramy SW. Piki SW dla tlenu i melaniny mają taką samą szerokość w połowie wysokości (240 mV), położone są przy tych samych wartościach potencjału ($-1,59$ V) i mają podobny asymetryczny kształt. Wysokość pików SW melaniny po ogrzaniu roztworu melaniny do temperatury 90°C wyraźnie spada, co odpowiada nietrwałości H_2O_2 w podwyższonej temperaturze.

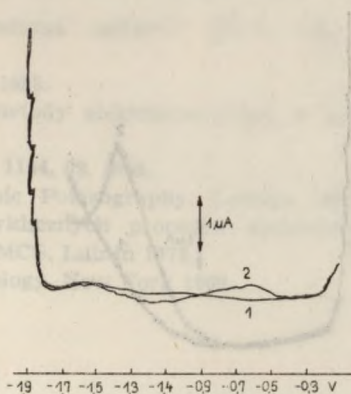
Potwierdzeniem podobieństwa, a zarazem nieodwracalności charakteru procesu elektrodowego przebiegającego z udziałem melaniny, jest fakt, że na polarogramach zmiennoprądowych napięcia sinusoidalnego melaniny nie powstaje pik przy wartościach potencjału $-1,59$ V, odpowiadający elektroredukcji tlenu na elektrodzie. Na krzywej oscylopolarograficznej $dE/dt=f(E)$ roztworu melaniny nie widać efektów odpowiadających drugiemu pikowi SW melaniny, co pozostaje w zgodzie z faktem [9], że w omawianych warunkach redukcja H_2O_2 nie powoduje charakterystycznych efektów oscylopolarograficznych.

Proces przekształcania się pirokatechiny w MK w układach homofazowych można wygodnie śledzić za pomocą metod zmiennoprądowych, można też bez trudności wyróżnić w jego przebiegu poszczególne stadia reakcji. Utlenieniu pirokatechiny w roztworach KOH za pomocą tlenu atmosferycznego towarzyszy pojawienie się odwracalnych wcięć oscylopolarograficznych. Z upływem czasu wcięcia te najpierw ulegają pogłębieniu, później stopniowo zanikają, a w ich miejsce powstają wcięcia przy potencjałach bardziej ujemnych (ryc. 5). Po upływie trzech dni obrazy substratu są identyczne z przebiegiem krzywych oscylopolarograficznych dla MK. Zjawiska te można wytłumaczyć przy założeniu, że poszczególne pary wcięć odpowiadają kolejnym etapom polimeryzacji. Przesuwanie się wcięć okazuje się wówczas poszerzeniem zakresu adsorpcji w miarę wzrostu stopnia polimeryzacji w kierunku potencjałów bardziej ujemnych. Wniosek o etapowym przebiegu melanizacji pozostaje w zgodności z wynikami badań Matysika [10], który podobne efekty obserwował w roztworach wielofenoli w $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NH}_4\text{OH}$ oraz w pracach F o x a i B u r n e t t a [11], którzy na drodze badań analizy spektrofotometrycznej stwierdzili podczas utleniania alkalicznych roztworów pirokatechiny stopniowy wzrost stężeń cząstek o charakterze oligomerów.

Kolejnym zagadnieniem w pracy była identyfikacja procesu elektrodowego odpowiadającego pikowi na polarogramie zmiennoprądowym napięcia sinusoidalnego, występującemu przy potencjale ok. $-0,5$ V lub pikowi SW przy $-0,58$ V. Wnioski o charakterze opisanych pików można wysnuć



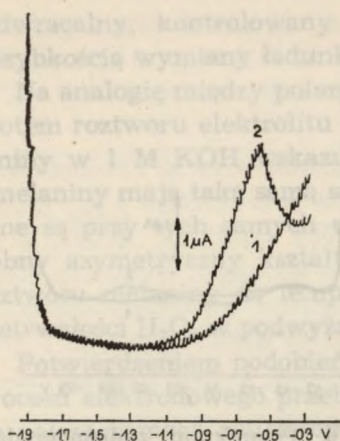
Ryc. 5. Oscylopolarogramy pirokatechiny w 1 M KOH przy dostępie powietrza; 1 — w chwili wprowadzenia pirokatechiny do roztworu 1 M KOH, 2 — po upływie 1 godz., 3 — po upływie 6 godz., 4 — po upływie 12 godz., 5 — po upływie 24 godz., 6 — po upływie 3 dni



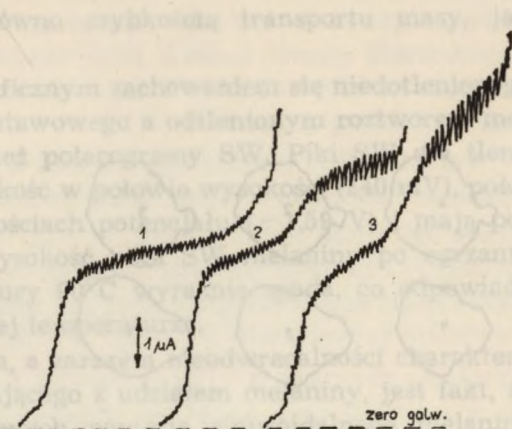
Ryc. 6. Polarogram zmiennoprądowy napięcia sinusoidalnego z rejestracją składowej rzeczywistej; 1 — polarogram roztworu 1 M KOH, 2 — polarogram roztworu melaniny katecholowej w 1 M KOH, $C_{MK}=150 \mu\text{g/ml}$; amplituda prądu zmiennego 10 mV, częstotliwość 240 Hz

na podstawie bezpośredniego porównania polarogramów napięcia zmiennego sinusoidalnego i prostokątnego z polarogramami stałoprądowymi oraz krzywą elektrokapilarną dla roztworu melaniny. Na polarogramach stałoprądowych nie powstają jakiegokolwiek fale w zakresie potencjałów występowania pików w metodach zmiennoprądowych. Wynika stąd, że obserwowane piki na polarogramach SW i AC nie odpowiadają procesom faradajowskim, lecz są efektem zmian pojemności warstwy podwójnej. Fakt, że krzywa elektrokapilarna melaniny przy potencjałach mniej ujemnych niż $-0,6 \text{ V}$ przebiega poniżej krzywej elektrokapilarnej czystego elektrolitu podstawowego, natomiast powyżej tej wartości potencjału pokrywa się z nią, świadczy, że obserwowane piki odpowiadają desorpcji cząstek melaniny z powierzchni KER. Dalszych dowodów co do charakteru tych pików dostarczyły pomiary przy użyciu polarografu wektorowego, umożliwiającego odróżnienie elektrodowych efektów pojemnościowych od faradajowskich. Polarogramy prądu faradajowskiego w przypadku melaniny katecholowej nie różnią się swym przebiegiem od czystego elektrolitu podstawowego, natomiast przy pomiarze prądu pojemnościowego powstaje pik przy potencjale $-0,58 \text{ V}$ (ryc. 6, 7).

Badania za pomocą metod polarograficznych pozwoliły także na wstępną ocenę właściwości zaadsorbowanej warstewki melaniny na KER. Okazało się to możliwe dzięki porównaniu fal DC, oscylopolarogramów i pików SW metali redukujących się w przedziale potencjałów adsorpcji



Ryc. 7. Polarogram zmiennoprądowy napięcia sinusoidalnego z rejestracją składowej pojemnościowej; 1 — polarogram roztworu melaniny katecholowej w 1 M KOH, $C_{MK} = 150 \mu\text{g/ml}$; amplituda prądu zmiennego 10 mV, częstotliwość 240 Hz



Ryc. 8. Zmiany przebiegu fali (DC) Cu w obecności melaniny katecholowej; 1 — $2,5 \cdot 10^{-4}$ M/l Cu w 1 M KOH (roztwór odtleniony), 2 — $2,5 \cdot 10^{-4}$ M/l Cu w 1 M KOH w obecności tlenu, 3 — $2,5 \cdot 10^{-4}$ M/l w 1 M KOH + $150 \mu\text{g/ml}$ melaniny katecholowej (roztwór odtleniony)

melaniny i poza tym przedziałem. Jako przykłady dla sytuacji pierwszej wybrano jony miedzi i talu ($E_{1/2Cu} = -0,42$ V, $E_{1/2Tl} = -0,47$ V) dla drugiej — ołowiu i cynku ($E_{1/2Pb} = -0,76$ V, $E_{1/2Zn} = -1,51$ V). Okazało się, że fale miedzi (ryc. 8) i talu ulegają w obecności melaniny wyraźnemu obniżeniu, przy czym spadek wartości prądu granicznego jest proporcjonalny do stężenia dodanej melaniny. W przypadku ołowiu, którego $E_{1/2}$ leży w pobliżu potencjału desorpcji melaniny z powierzchni KER, spadek wysokości fali jest nieznaczny. Fala cynku po wprowadzeniu melaniny katecholowej rośnie, jednak pokrywa się częściowo z falą samej melaniny. Na oscylopolarogramach następuje rozmycie i spłylenie wcięć miedzi, ołowiu i talu. Piki SW miedzi ulegają wyraźnemu obniżeniu, wysokość pików odpowiadających redukcji ołowiu pozostaje bez zmian. Wyniki powyższe sugerują inhibicyjne właściwości zaadsorbowanej warstewki cząstek melaniny na KER.

PIŚMIENNICTWO

1. Blois M. S.: *Biophys. J.* **77**, 9 (11), 1969.
2. Edelstein M.: *Pathobiol. Ann.* **309**, 1971.
3. Thathachari Y. T.: *J. Sci. Ind. Res.* **529**, 30 (10), 1971.
4. Duchoń J., Pechan Z.: *Biochemia melaninu a melanogeneze*. Praha 1964, 25.

5. Przegaliński M.: Polarograficzne badania melanin. Praca doktorska. UMCS, Lublin 1976.
6. Chodkowski J.: Roczniki Chem. 27, 309, 1953.
7. Milner G. W. C.: Polarografia i inne metody elektrometryczne w analizie chemicznej. Warszawa 1962.
8. Matsuda H., Ayabe Y.: Z. Elektrochem. 1164, 63, 1959.
9. Kalvoda R.: Techniques of Oscillographic Polarography. London 1965, 61.
10. Matysik J.: Polarograficzne badania cyklicznych procesów elektrodowych z udziałem adsorpcji. Praca habilitacyjna. UMCS, Lublin 1972.
11. Fox A. S., Barnett J. B.: Pigment Cell Biology. New York 1969.

РЕЗЮМЕ

В связи с тем, что восстановительно-окислительные свойства меланинов имеют существенное значение для функционирования живых организмов, изучались электрохимические свойства соединения, типичного представителя этой группы соединений — катехилового меланина.

Установлено, что меланин подвергается необратимому электролитическому восстановлению на РКЭ с одновременной генерацией H_2O_2 на поверхности электрода. При наблюдении процесса меланизации гомофазных систем особенно полезным оказалось применение осциллополярографического метода. Благодаря сравнению волн постоянного тока, осциллограмм и пик квадратной волны металлов, восстанавливающихся в зоне адсорбции меланина и вне этой зоны, возможна оценка замедлительных свойств и проводимости слоя меланина, адсорбированного на РКЭ.

SUMMARY

Considering the great importance in the functioning of living organisms, the electrochemical features of a typical representative of this group of compounds, catechol melanine has been studied. It has been discovered that melanine undergoes irreversible electroduction on DME simultaneouss generating H_2O_2 on the electrode surface.

The use of oscillographic polarography has proved to be particularly convenient in observing the mechanization processes in homogeneous systems. Through the comparison of DC waves, oscillograms and SW peaks of the metals reducible in the melanine adsorption range and outside it, it has been possible to estimate the inhibition and conduction characteristics of the melanine layer adsorbed on DME.

1. Przekłoniński M. Polirograficzne badania melanine. Praca doktorska UMCS, Lublin 1978.

2. Przekłoniński M., Hoczniak C. Chem. Zv. 208, 1963.

3. Miller G. W. C. Polirografia i inne metody elektrometryczne w analizie chemicznej. Warszawa 1962.

4. Matsuda H., A. Yabe Y. Z. Elektrochem. 1101, 62, 1955.

5. Kato H. Techniq. of Oculographic Polirography. London 1955, 61.

6. Matyja J. Polirograficzne badania cyklicznych procesów elektrolizy melaninej. Praca doktorska UMCS, Lublin 1978.

7. Fox A. S., Barwell J. B. P. J. Polirography. Cell Biology. New York 1965.

RESUME

W pracy opisano badania melaninej w zakresie elektrolizy i polirografii. Wykazano, że melanine jest substancją o charakterze elektrolitu słabego i że w procesie elektrolizy zachodzą reakcje utleniania i redukcji. Wykazano również, że melanine jest substancją o charakterze substancji organicznej i że w procesie polirografii zachodzą reakcje utleniania i redukcji. Wykazano również, że melanine jest substancją o charakterze substancji organicznej i że w procesie polirografii zachodzą reakcje utleniania i redukcji.

The work describes the study of melanine in the field of electrochemistry and polirography. It is shown that melanine is a weak electrolyte and that during the electrochemical process oxidation and reduction reactions occur. It is also shown that melanine is an organic substance and that during the polirographic process oxidation and reduction reactions occur.

ANNALES UNIVERSITATIS MARIAE CURIE-SKŁODOWSKA

Nakład 575 egz.+25 nadb. Ark. wyd. 29, ark. druk. 24,5. Papier druk. sat. kl. III, B5, 80 g. Oddano do składu w październiku 1978 r., podpisano do druku w listopadzie 1979 r., wydrukowano w lutym 1980 r. Cena zł 87,-

14. T. Bany, B. Modzelewska-Banachiewicz, A. Maliszewska: O reakcji N³-podstawionych amidrazonów z izotiocyanianami aromatycznymi. Część I.
The Reaction of N³-Substituted Amidrazones with the Aromatic Isothiocyanates. Part I.
15. T. Bany, B. Modzelewska-Banachiewicz, A. Maliszewska: O reakcji N³-podstawionych amidrazonów z izotiocyanianami i izocyjanianami aromatycznymi. Część II.
The Reaction of N³-Substituted Amidrazones with Aromatic Isocyanates and Isothiocyanates. Part II.
16. T. Bany, B. Modzelewska-Banachiewicz, A. Maliszewska: O reakcji soli N³-podstawionych amidrazonów z izotiocyanianami aromatycznymi oraz reakcji N¹,N³-dwupodstawionych amidrazonów z izotiocyanianami i izocyjanianami aromatycznymi.
The Reaction of N³-Substituted Amidrazones Salts with the Aromatic Isothiocyanates and N¹,N³-Disubstituted Amidrazones with Aromatic Isocyanates and Isothiocyanates.
17. M. Orzechowska, A. Stasiewicz: Redukcja aldehydu o-hydroksybenzoesowego na kroplowej elektrodzie rtęciowej w roztworach NH₄SCN.
Reduktion des o-Hydroxybenzaldehydes an der Quecksilbertropfelektrode in NH₄SCN-Lösungen.
18. M. Janczewski, S. Sadowska: Wpływ budowy cząsteczkowej na własności optyczne układów sulrotenkowych. LVIII. Rozdział rac. kwasu 2,3-bromonafitylosulfinylooctowego na antypody optyczne.
Effect of Molecular Structure on Optical Properties of Sulphoxide Systems. LVIII. Resolution of Racemic 2,3-Bromonaphthyl Sulphinylacetic Acid into Optical Antipodes.
19. J. Pytlarz, M. Mirosław: Barwniki pochodne acenaftenu. Synteza i własności niektórych symetrycznie podstawionych pochodnych naftaloaceperinonu-10.
Dyes of Acenaphthene Group. Synthesis and Properties of Some Symmetrically Substituted Derivatives of Naphtaloaceperinone-10.
20. K. Sykut, A. Franczak: Uniwersalny oscylometr 100 MHz, konstrukcja i przykłady jego zastosowań.
Universal-Oscillometer 100 MHz, Bau und Beispiele für seine Anwendung.
21. J. Kutnik: Wpływ jonów Na⁺ i Cl⁻ na potencjał czynnościowy komórek *Nitellopsis obtusa*.
The Influence of Na⁺ and Cl⁻ on an Action Potential of *Nitellopsis obtusa* Cells.
22. J. Matysik, J. Saba: Polarografia zmiennoprądowa w ciekłym amoniaku azotan amonowego.
Wechselstrompolarographie im flüssigen Ammoniumnitratammoniakat.
23. M. Dąbkowska: Derywatograficzne badania termicznego rozkładu mrowczanów pierwiastków ziem rzadkich. I. Mrowczany La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd i Dy.
Derivatographic Investigations of the Thermal Decomposition of the Rare Earth Elements Formates. I. The Formates of La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd and Dy.
24. M. Dąbkowska: Derywatograficzne badania termicznego rozkładu mrowczanów pierwiastków ziem rzadkich. II. Mrowczany Ho, Er, Tm i Yb.
Derivatographic Investigations of the Thermal Decomposition of the Rare Earth Elements Formates. II. The Formates of Ho, Er, Tm and Yb.
25. L. Gładyszewski: Skład izotopowy potasu i litu w meteorycie „Pultusk”.
The Measurements of Isotopic Composition of Potassium and Lithium and Potassium Content in "Pultusk" Meteorite.
26. R. Mańko: On the log [H₂O]/[HX] vs. log a_{HX} Relationships of Aqueous Solutions of Acids.
O zależności log [H₂O]/[HX] vs. log a_{HX} wodnych roztworów kwasów.
27. J. Krupowicz, K. Sapiecha, R. Gąszczyk: Synteza 1,4-dwu(2'-tienylo)-butyno-2-diolu-1,4.
Die Synthese des 1,4-Di(2'-Thienyl)-Butyn-2-Biol-1,4.

4051 | 31/32

CZASOPISMA

1976/77

28. J. Szczypa, R. Sprycha, S. Chibowski:
Quantity Carried over with Collector D
Próba oszacowania ilości szlamów skał
lektora podczas flotacji niektórych węgli
29. B. Adamczyk, W. Kuniszyn-Józkowi
chodzenie się fal w stalowych spiralach
Propagation of Waves in Steel Helical Springs.
30. W. Podkościelny, W. Kowalewska: O syntezie β -(4-dwufenylo)-alaniny.
About the Synthesis of β -(4-Diphenyl)-Alanine.
31. J. Siewiesiuk: Wpływ objętościowy cytoplazmy przez plazmodesmy węzłów gło-
nów *Characeae* — analiza teoretyczna.
The Volume Outflow of Cytoplasm through the Plasmodesmata in the Nodes of
Characeae Algae — a Theoretical Analysis.
32. J. Siewiesiuk: Pomiary oporu elektrycznego węzła gionów *Characeae* metodą elek-
trod zewnętrznych.
Measurements of the Electric Resistance of the Nodes of *Characeae* Carried out
with External Electrodes.
33. J. Kutnik, J. Stasiak: Rola jonów Cl^- i K^+ w generacji potencjału czynnościowe-
go w komórkach *Nitellopsis obtusa*.
Role of Cl^- and K^+ ions in Generation of an Action Potential in *Nitellopsis*
obtusa Cells.
34. E. Domagalina, T. Sławik: Badania derywatograficzne związków organicznych.
Część III. Termiczne reakcje w fazie stopów acylowania hydrazyn i syntezy die-
nowej.
Derivatographic Studies of Organic Compounds. Part III. Acylation of Hydrazines
and Diene Synthesis.
35. W. Brzyska, A. Goral: O kompleksach hydrazyny z o-ftalanami La, Ce, Nd.
On the Complexes of Hydrazine with o-Phthalates of La, Ce, Nd.
36. W. Brzyska: O homoftalanach lantanowców i itru.
On the Homophthalates of Lanthanons and Yttrium.
37. W. Brzyska, W. Hubicki: Selektynna ekstrakcja lantanowców.
Selective Extraction of the Lanthanons.
38. W. Brzyska, W. Hubicki: O mukonianach lantanowców lekkich i itru.
On the Muconates of Light Lanthanons and Yttrium.
39. M. Piłat, K. I. Wysokiński, R. Taranko: Tunelowanie elektronów w złączach
metal—izolator—metal.
The Electron Tunneling in MIM Junction.
40. E. Taranko: Powierzchniowa fotoemisja elektronów z metali w zewnętrznym polu elek-
trycznym.
Surface Photoemission from Metals in the External Electric Field.
41. W. Brzyska: O służanach lantanowców i itru.
On the Mucates of Lanthanons and Yttrium.

Adresse:

UNIWERSYTET MARII CURIE-SKŁODOWSKIEJ

BIURO WYDAWNICTW

Plac Marii

Curie-Skłodowskiej 5

20-031 LUBLIN

POLOGNE

Cena zł 87,—