

ROCZNIKI CHEMJI

ORGAN

POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO

162/29

ZAŁOŻONY PRZEZ
JANA ZAWIDZKIEGO

REDAKTOR:
W. ŚWIĘTOSŁAWSKI

SEKRETARZ REDAKCJI:
A. DORABIALSKA

ROCZNIK 1929

TOM IX ZESZYT 6

WARSZAWA 1929

NAKŁADEM POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO
WYDANO Z ZASIŁKU MINISTERSTWA WYZNAŃ RELIGIJNYCH I OŚWIECENIA PUBL.

TREŚĆ:

	Str.
A. SPRAWOZDANIA.	
1. Sprawozdania z posiedzeń Zarządu Głównego Tow.	XI
2. Sprawozdania z posiedzeń naukowych Tow.	XIV
B. PRACE:	
32. <i>M. Świdorska, W. Kostanecka i P. Warszawska</i> : Utlenianie się kolooidalnych siarczków arsenu, antymonu i miedzi	411
33. <i>K. Jabłczyński i C. Seidengart</i> : Prawo równowagi dla elektrolitów i uwadnianie się jonów	418
34. <i>P. Mazák i J. Suszko</i> : Z badań nad kwasami oksosulfonowymi. I. Synteza pochodnych 1,2,3-tiodwuazolu	431
35. <i>W. Lampe</i> i współpracownicy: <i>Z. Buczkowska, J. Frenklówna, E. Gliksman-Korngoldowa, M. Tokarska-Kozłowska, R. Nelkenówna i C. Sieradzka</i> : Syntezy barwników bezpośrednich grupy dwucynamolometanu	444
36. <i>St. Weil, J. Langiertówna i A. Kassur</i> : Studja nad ureidami bromowanych pochodnych kwasu walerjanowego	464

Druk zeszytu ukończono dn. 20.VI.29.

TOWARZYSTWO
ZAKŁADÓW CHEMICZNYCH

„STREM“

SP. AKC.

Zarząd: Warszawa, Mazowiecka 7

Telef.: 56-65, 314-30, 273-17 i 120-00.



Łój kostny, Klej kostny
i skórny, Mączki kostne
nawozowe, Oleina, Glice-
ryna techniczna i farma-
ceutyczna, Stearyna.

BERENT i PLEWIŃSKI

W WARSZAWIE, UL. MONIUSZKI № 12
(1-sze piętro). TELEFON 28-89.

SKŁAD PRZYRZĄDÓW DO LABORATORJÓW
CHEMICZNYCH I BAKTERJOLOGICZNYCH.
PRZYRZĄDY DO KONTROLI TECHNICZNEJ.

WYTWÓRNIE: PRZYRZĄDÓW PRECYZYJNO-ME-
CHANICZNYCH METALOWYCH, PRZYRZĄDÓW
SZKLANYCH DĘTYCH JAK AREOMETRY, TER-
MOMETRY I T. P.

NAPRAWA: WAG ANALITYCZNYCH I PRECYZYJ-
NYCH, POLARYMETRÓW, MIKROSKOPÓW I T.P.

Związek Inżynierów Chemików b. Wychowawców Politechniki Warszawskiej

podejmuje się wyszukiwania literatury naukowej lub patentowej
z chemii czystej i stosowanej, oraz przesyła wyciągi z tejże
literatury stosownie do zamówienia.

Warszawa, Politechnika, Gmach Chemji. Polna 3.
Biuro Związku czynne jest codziennie od 6—7 w., w soboty od 3—4 pp.

AZBEST

Filtry (Tkanina azbestowa)
odporne na kwasy, zasady
i lugi.

Włókno azbestowe.

Ublory ochronne z azbestu.

Wyroby do wszelkich celów.

Reinhold Göhre-Halle a. Saale 5. — Niemcy.

Przemysłowo-Handlowe
Zakłady Chemiczne

LUDWIK SPIESS i SYN

SP. AKC.

Warszawa, ul. Daniłowiczowska 16

polecają:

PLYNY MIANOWANE I ODCZYNNIKI,
BARWNIKI DLA BADAŃ MIKROSKOPOWYCH,
ANAESTHOSAL (Aceton-chloroform),
AUROSAN (Tiosiarczan sodowy złota),
MESOTOL (Ester etylovo-salicyłowy),
NOVARSENOBENZOL (Sól sodowa dwuoksy-dwu-
amido-arsenobenzolo-metyleno-sulfoksylatu),
PHOSPHIT (Organiczny związek fosforu),
WSZELKIE ŚRODKI LECZNICZE, OPATRUN-
KOWE i DEZYNFEKCYJNE,
ZAPRAWĘ PYŁOCHŁONNĄ, POWSTRZYMU-
JĄCĄ PODNOSZENIE SIĘ KURZU W SA-
LACH WYKŁADOWYCH.

Wyciąg z katalogu wydawnictw KASY im. MIANOWSKIEGO

w Warszawie, Pałac Staszica.

ADAMCZEWSKI S. Oblicze poetyckie Bartłomieja Zimorowicza	10.—
Bibliografia Geologiczna Polski Nr. 6 (r. 1927)	—70
CISZEWSKI S. Prace etnologiczne. T. II.	12.—
DIHM J. Niemcewicz jako polityk i publicysta w dobie Sejmu Czteroletniego	6.—
GĄSIOROWSKI S. J. Malarstwo minjaturowe grecko-rzymskie	37.80
GOLĄB S. Ustawa o prawie autorskiem	10.60
MOSZYŃSKI K. Polesie Wschodnie. Materiały etnograficzne z wschodniej części b. powiatu mozyrskiego oraz z po- wiatu rzeczyckiego	18.—
Nauka Polska, jej potrzeby, organizacja i rozwój. T. IX.	18.—
NOAKOWSKI S. Zamki i pałace polskie. Fantazje architekto- niczne. 8 rysunków dwubarwnych i 4 pięciobarwne z teks- tem polskim lub francuskim	12.—
Ochrona Przyrody z. VIII	6.—
PAWLIKOWSKI J. Prawo ochrony przyrody	2.80
Poradnik dla Samouków t. VII. Botanika, cz. 2-a	15.—
„ Plan i metoda opracowania. Informacje dla współpra- cowników nowego wydania Poradnika dla Samouków	1.80
Prace filologiczne. T. XII.	18.—
„ „ T. XIII (1928)	18.—
Prace Zoologiczne. T. VII. z. 1	4.80
Przegląd Filozoficzny. R. XXXI z. 4	4.—
Przegląd Geograficzny. T. VIII z. 3/4	6.—
RAKOWIECKI T. Drogi planet i komet. T. I.	18.—
Roczniki Chemji. T. VII z. 6/7, 8, 9	po 2.—
„ „ T. VIII z. 1/2, 3/4, 5, 6, 7, 8 i 9	po 2.50
„ „ T. IX z. 1, 2, 3/4	po 2.50
SIERPIŃSKI W. Zarys teorii mnogości. Cz. 2. Topologja ogólna	11.25
SOKOŁOWSKI M. Ochrona przyrody w szkole	1.70
Sprawozdania Państwowego Instytutu Geologicznego. T. IV z. 3/4	16.25
Szkoły Wyższe Rzeczypospolitej Polskiej. Książka informacyj- na ze skorowidzem nazwisk profesorów Wyższych Uczelni	15.—
TROJANOWSKI A. Słownik tkacko-wykończalniczy w 5-iu język.	5.60
U r a n j a. Czasopismo Miłośników Astronomji. R. VI. N. 4	1.60
WASILEWSKI ALEKSANDER Dr. Prace	3.—
WINID W. Kanał Bydgoski. Monografia z licznemi wykre- sami i 17-tu tablicami statystycznymi	20.—
WÓYCICKI Z. Krajobrazy roślinne Polski z. XIII (Puszcza Kam- pinowska)	13.20

Ekspedycja wydawnictw Kasy czynna jest codziennie od 9-ej do 15-tej.
Telefon Sekretariatu 7-07, telefon Biura Wydawnictw 47-15.

Pracownicy naukow i oraz młodzież akademicka przy zgłoszeniach
w Biurach Kasy otrzymują ustępstwo od cen katalogowych.

Dnia 13 czerwca roku 1929 zmarł

Ś. P.

*T O M A S Z
P Y T A S Z*

*Kandydat nauk przyrodniczych, Ad-
junkt Politechniki Warszawskiej, wie-
loletni Skarbnik Polskiego Towarzy-
stwa Chemicznego.*

CZEŚĆ JEGO PAMIĘCI!

Sprawozdania z posiedzeń Polskiego Towarzystwa Chemicznego.

I.

Sprawozdania z posiedzeń Zarządu Głównego Towarzystwa.

Posiedzenie CXXXVIII z dn. 7 lutego 1929 r. Obecni: przewodniczący prof. Zawadzki, członkowie pp.: Dorabialska, Hirszowski, Jezierski, Lampe, Leśkiewicz, Pleśniewicz, Pytasz, Sommer, Szperl, Świętosławski. Ukonstytuowano Zarząd, wybierając na sekretarzy pp. Dorabialską i Jezierskiego, na skarbnika p. Pytasza, na opiekuna biblioteki p. Szperla, na przewodniczącego Komisji odczytowej p. Lampego. Upoważniono Prezydium do wydatkowania sumy do 4000 zł. na cele związane z II Zjazdem Chemików. Postanowiono zaprosić na Zjazd Chemików zagraniczne Towarzystwa naukowe chemiczne, jak również członków honorowych Towarzystwa. Uchwalono przesłać 1000 fr. fr. Komitetowi uczczenia Schutzenbergera w 100-ą rocznicę jego urodzin. Związkowi inżynierów chemików b. wychowalców Politechniki Warszawskiej udzielono prawa korzystania z lokalu Towarzystwa w określonych godzinach.

Na członków nadzwyczajnych zostali przyjęci pp.:

1010. Abłamowicz Adam, inż. chem., Kraków, Zabłocie 21.
1011. Auerbach Juljusz, absolw. Uniw. Jag., Kraków, Augustjańska 3.
1012. Bartkiewiczówna Julja, asyst. S. G. G. W., Warszawa, Górnośląska 14-119.
1013. Bochwic Bolesław, ml. asyst. Zakł. Chemji Organ., Wilno, Mickiewicza 22/20.
1014. Bodalski Aleksander, inż. chem., p. Zagórzany, raf. nafty w Libuszy.
1015. Brzozowski Tadeusz, inż. chem., Warszawa, Złota 33 m. 19.
1016. Eljasz Stefan, inż. chem., asyst. polit., Warszawa, Górnośląska 18 m. 1.
1017. Josse Zofja, absolw. Un. Jag., Kraków, ul. Krótka 6/II p.
1018. Kaliński Tadeusz, inż. chem., asyst. Chem. Inst. Bad., Warszawa, Żolibórz.
1019. Kapitańczyk Kazimierz, stud. chem., Poznań, Działyńskich 8.
1020. Kleinberger Szymon, inż. chem., Kraków, ul. Brzozowa 15/II p.
1021. Krasowska Jadwiga, stud. Uniw. Jag., Kraków, pl. Jabłonowskich 3.
1022. Labinówna Klara, mag. farm., Kraków, Węglowa 3.
1023. Lepiankiewicz Stanisław, st. Uniw. Jag., Kraków, Wolska 26/I p.
1024. Nowosielski Tadeusz, dr. fil., szef.-chem. raf. Libusza, p. Zagórzany, Libusza.
1025. Olakowski Adam, inż. chem., p. Zagórzany, raf. nafty Libusza.
1026. Plasecki Szymon, stud. Uniw. Jag., Kraków, Bożego Ciała 24.

1027. Pochwalski Jerzy, dr. fil., G. Śl., poczta Szczygłowice, Krywałd.
 1028. Podwysocki Konstanty, inż. chem., Rembertów, dom Królikowskiego ul. Skorupki.
 1029. Rosenzweig Albin, st. Un. Jag., Kraków, Czarnowiejska 71.
 1030. Rosentalówna Dora, absolw. Un. Jag., Kraków, Krowoderska 34.
 1031. Staniszewski Juljusz, chem. techn., Warszawa 21, Chem. Inst. Bad.
 1032. Skąpski Adam, dr. fil., asyst. Un. Jag., Kraków, Batorego 8.
 1033. Sucheni Leszek, absolw. Un. Jag., Kraków, Michałowskiego 3.
 1034. Teodorczyk Wacław Edmund, stud. asyst. Polit., Warszawa, Kopernika 7 m. 9.
 1035. Wasilewski Ludwik, dr. nauk techn., kier. działu Chem. Inst. Bad., Warszawa, Żoliborz.
 1036. Zacharewicz Witold Stanisław, absolw. St. Bat., Wilno, Połocka 11—4.
 1037. Wilkońska Zofja, inż. chem., st. asyst. Uniw. Pozn., Poznań, Składowa 1/III.
 1038. Zagrodzki Stanisław, inż. chem., poczta Witkowo, maj. Wierzchowska.
 1039. Zaleski Jakób Zdzisław, st. adj. Chem. Inst. Bad., Warszawa—Żoliborz, ul. Łączności.
 1040. Żuliński Roman, dr. fil., Żagożdżon pod Radomiem, P. W. P. „Bezdyminy“.

Posiedzenie CXXXIX z dn. 7 marca 1929 r. Obecni pp.: przewodniczący prof. Zawadzki, członkowie pp.: Dorabalska, Hirszowski, Jezłerski, Lampe Leśkiewicz, Pleśniewicz, Sommer, Świętosławski, Treпка. Przyjęto do władomości sprawozdanie kasowe za m. styczeń i luty. Upoważniono Sekcję Pedagogiczną do złożenia odpowiednim władzom, piśmiennego umotywowanego wniosku, protestującego przeciwko zmniejszaniu programu oraz liczby godzin nauczania chemji w szkole średniej.

Na członków nadzwyczajnych zostali przyjęci pp.:

1041. Bartłczek Rudolf, chemik labor., G. Śl., Stawiska G., fabr. „Oswag“.
 1042. Bincerówna Karolina, dr. filoz., Kraków, Radziwiłłowska 15/I p.
 1043. Cesul Jan, kier. labor. chem.-bakt., Lisków Kaliski.
 1044. Charłampowiczówna Barbara, Kraków, Sobieskiego 4.
 1045. Chobot Ludwik, inż., Państw. Szkoła Przem., Kraków, I Osiedle Oficerskie 52.
 1046. Chyliński Wojciech, szef laboratorjum, Jaworzno „Azot“.
 1047. Czapska Zofja, stud. chemji, Poznań, Składowa 1.
 1048. Dütz-Brzezińska Józefa, inż. chem., Poznań, Dąbrowskiego 44/I p.
 1049. Dworzak Egon, inż. chem., Nowy Bytom, Hallera 2.
 1050. Heller Witali, Wilno, Zawalna 60 m. 4.
 1051. Juer Juljusz, absolw. Uniw. Jag., Kraków, Zwierzyniecka 19.
 1052. Klipper Józef, inż. dyr. rafin. Jedlicz, rafinerja nafty.
 1053. Koryciński Franciszek, inż. chem., G. Śl. Krywałd, poczta Szczygłowice „Lignoza“.
 1054. Kryńska Hanna, inż. chem., Warszawa, Traugutta 3 m. 8.
 1055. Kułakowski Henryk, inż. gór., dyr. Zakł. Solvay w Podgórzu, Kraków p. 14.
 1056. Liwca Stanisław, w.-dyrektor fabr. „Azot“, Jaworzno.
 1057. Miosga Maks, kierown. labor., Katowice 4, ul. Katowicka 37.
 1058. Musiał Leopold, asyst. Uniw. Jag., Kraków, Zakł. Chemji Ogólnej, Olszewskiego 2.
 1059. Nelken Ryta, studentka, Warszawa, Żabia 3 m. 9.
 1060. Setkiewicz Karol, kierown. oddziału fabryki „Azot“, Jaworzno.
 1061. Szukiewicz Wacław, inż. chem., poczta Krupa, powiat Lidzki.
 1062. Wojcieszak Paweł, inż. chem., asyst. Polit., Warszawa, Koszykowa 21 m. 7.

1063. Żaboklicki Henryk, kierown. Państw. Szkoły Chem. Przem., Warszawa, Smolna 21 m. 5.
 1064. Żelechowski Andrzej, chem. laborat., G. Śląsk, Łaziska G. „Oswag“.

Posiedzenie CXL z dn. 18 kwietnia 1929 r. Obecni pp.: przewodniczący prof. Zawadzki, członkowie pp. Dorabialska, Jezierski, Lampe, Leśkiewicz, Pytasz, Sommer, Szperl, Świętosławski. Uczczono przez powstanie pamięć zmarłego wiceprezesa Towarzystwa ś.p. prof. Antoniego Korczyńskiego. Uchwalono, że napis na okładce „Roczników Chemji“, brzmieć będzie: „organ P. T. Ch. założony przez Jana Zawadzkiego“. Wybrano p. prof. Szperla na delegata Towarzystwa do Komitetu uczczenia ś.p. prof. Bądzińskiego, a p. prof. Gli-xellego — na delegata na Kongres Chemików Włoskich we Florencji.

Nie uwzględniono życzenia p. Narkiewicza o nieprzysyłanie mu „Przemysłu Chemicznego“ a łącznie z tym — obniżenie składki. W biurze Towarzystwa postanowiono założyć telefon.

Na członków nadzwyczajnych zostali przyjęci pp.:

1065. Bajdzińska Irena, asyst. Un. Stef. Bat., Wilno, Zakł. Mineral, Zakretowa 15'
 1066. Bernacik Stanisław, asyst. Akad. Górń., Kraków, Jabłonowskich 10/12.
 1067. Boryniec Atanazy, asyst. Uniw. Jag., Kraków, Radziwiłłowska 31/II p.
 1068. Chorzeńska Matylda, doktor farm., st. asyst. Un. St. Bat., Wilno, Objazdowa 2.
 1069. Czarniański Julian, inż. chem., kierown. Zakł. Koncentr. soli potasowej, Kalusz.
 1070. Dawidson Emanuel, inż. chem., Drohobycz, Polmin.
 1071. Krejwisówna Marja, absolw. Un. Stef. Bat., Wilno, Kasztanowa 5—5.
 1072. Limbachowa Jadwiga, inż. chem., Drohobycz, Polmin.
 1073. Nowakowski Ignacy Antoni, inż. chem., Opatów kielecki, cukrownia Włostów.
 1074. Oczkowski Adam, asyst. Uniw. Jag., Kraków, Olszewskiego 2.
 1075. Palacz Stefan, mag. fil., naucz., Poznań, Górna Wilda 47 II.
 1076. Raciński Bogumił, mag. farm., asyst. Uniw., Wilno, Zakł. Chemji Organ.
 1077. Richter Adam, inż. chem., Drohobycz 2, Polmin.
 1078. Szpryngowiczówna Irena, asystentka Un. St. Bat., Wilno, Nasza 14—1.
 1079. Surzycki Tadeusz, student Uniw. Jag., Kraków, Smoleńska 13/II p.
 1080. Szniolis Michał, inż. techn., zast. dyr. fabr. „Luboń“, Luboń pod Poznaniem.
 1081. Szymański Wacław, naucz. gimnazj., Gostyń Wkp., gimnazjum.
 1082. Wajsówna Irena, studentka, Łódź, ul. Andrzeja 24.

Posiedzenie CXLI z dn. 16 maja 1929 r. Obecni pp.: przewodniczący prof. Zawadzki, członkowie—Dorabialska, Jezierski, Lampe, Leśkiewicz, Sommer, Szperl. Przyjęto do wiadomości sprawozdanie kasowe za m. kwiecień. Wystuchano sprawozdania z dotychczasowego stanu spraw związanych z II Zjazdem Chemików. Kierownicze biura uchwalono wypłacić dodatkową pensję w wysokości 300 zł. w m. czerwcu.

Na członków nadzwyczajnych zostali przyjęci pp.:

1083. Bylewski Tadeusz, asyst. Polit., Warszawa, Raclawicka 25—2.
 1084. Fleszarowa Romana, inż. chem., Warszawa, 11 listopada 15—6.
 1085. Kwiatkowski Zygmunt, mag. farm., Warszawa, Gumińska 6—7.
 1086. Szmytówna Marja, naucz. liceum, stud. chemji, Poznań-Jeżyce, Kościelna 33.
 1087. Tucholski Tadeusz, mag. filoz., st. asyst. Uniw. Pozn., Poznań, Górna Wilda 87—9.

Posiedzenie CXLII z dn. 6 czerwca 1929 r. Obecni pp.: przewodniczący prof. Zawadzki, członkowie — Dorabialska, Jezierski, Lampe, Leśkiewicz, Pleśniewicz, Sommer, Szperl, Świętosławski. Upoważniono Prezydjum do wydatkowania na sprawy związane z II Zjazdem Chemików sumy do 10.000 zł. Ze względu na nadzwyczajne wydatki inwestycyjne związane z „Rocznikami Chemji” postanowiono przelać sumę 5.000 zł. z funduszu specjalnego na cele reprezentacyjne i wydawnicze do kasy Towarzystwa. Powierzono Prezydjum sprawę księgowania rachunkowych Towarzystwa oraz przyjęto sprawozdanie kasowe za m. maj. Upoważniono Prezydjum do zadeklarowania w Komitecie sum na wydanie Kinetyki Chemicznej ś. p. prof. Zawadzkiego w wysokości zależnej od innych zgłoszeń. Ustalono, że wydanie albumu krzywych kinetycznych, P. T. Ch. bierze na siebie. Złożono w ręce Prezydjum sprawę porozumienia się z Polskim Towarzystwem Fizycznym w kwestji wydawnictwa Tables annuelles des constantes. Za członków Towarzystwa, którym wysyła się wydawnictwa zagranicę, postanowiono wносить do administracji „Przemysłu Chemicznego” kwotę równoważną kosztom przesyłki tego wydawnictwa.

Na członka nadzwyczajnego została przyjęta p.:

1088. Sokołowska Marja, mag. filoz., asyst. Uniw. St. Bat., Wilno, Podgórna 5—5

II.

Sprawozdania z posiedzeń naukowych Towarzystwa.

Posiedzenie CLIV z dn. 7 lutego 1929 r.

262. P. R. Małachowski: „W 101-szą rocznicę syntezy mocznika“.

263. Prof. dr. W. Świętosławski: „O nowem przekształceniu równań kinetycznych według ostatnich prac prof. Jana Zawadzkiego“.

Posiedzenie CLV—XXVIII Sekcji Pedagogicznej z dn. 21 lutego 1929 r.

364. Inż. T. W. Jezierski: „W sprawie kształcenia studentów w szkołach akademickich“.

Posiedzenie CLVI z dn. 7 marca 1929 r.

265. Prof. dr. St. Przyłęcki: „Wpływ ciał towarzyszących na działanie urykazy“.

266. Dr. W. Jacek: „Związek między rozpuszczalnością a szybkością rozpuszczania“.

Posiedzenie CLVII z dn. 18 kwietnia 1929 r.

267. Dr. St. Weil: „O organizacji wytwórni środków lekarskich na Zachodzie“.

268. Prof. dr. W. Świętosławski: „Z badań nad odmianami petrograficznymi węgla polskiego“.

Posiedzenie CLVIII z dn. 16 maja 1929 r.

269. Prof. dr. H. Łachs: „Budowa i trwałość koloidów“.

M. ŚWIDERSKA, W. KOSTANECKA i P. WARSZAWSKA.

Utlenianie się koloidalnych siarczków arsenu, antymonu i miedzi.

L'oxydation des sulfures d'arsenic, d'antimoine et de cuivre
colloïdaux.

(Otrzymano 27.III.29).

Znany jest fakt w chemji analitycznej, że siarczki metali, pozostawione w powietrzu w stanie wilgotnym, utleniają się; aby uniknąć błędów, należy je przemywać wodą siarkowodorową.

Utlenianie się siarczków ma duże znaczenie w badaniach nad ich roztworami koloidalnymi; w tym kierunku liczne są prace, osobliwie nad koloidalnym As_2S_3 . Wskutek utlenienia mogą wytworzyć się kwasy, np. siarkowy, który silnie koaguluje koloidy i może być powodem błędnych wniosków.

Jest przeto rzeczą konieczną zbadanie wpływu powietrza na niektóre siarczki.

Utlenianie się koloidalnego As_2S_3 .

(według pomiarów M. Świdorskiej).

Trójsiarczek arsenu, strącony z roztworów wodnych, nie jest tak trwały, jak się to ogólnie przyjmuje; gotowany z wodą, rozkłada się z utworzeniem kwasu arsenawego i siarkowodoru¹⁾; byłaby to zwykła hydroliza. Pieskow²⁾ rozcieńczał koloidalny roztwór As_2S_3 (przygotowany przez zlanie ściśle równoważnych ilości roztworów As_2O_3 i H_2S) i badał kolorymetrycznie stopień zmętnienia; gdyby istotnie zachodziła hydroliza, ciecz powinna jaśnieć w miarę rozcieńczenia; wyniki nie potwierdziły tego założenia. Że jednak koloidalny As_2S_3 utlenia się już w zwykłej temperaturze, zauważył K. Jabłczyński³⁾, przepuszczając po-

¹⁾ H. Moissan, Tr. chim. min. 1, 849 (1904).

²⁾ Żurn. rus. chim. Obszcz. 46, 1619 (1914).

³⁾ Roczn. Ch. 4 (1924).

wietrze przez taki roztwór; po strąceniu koloidu elektrolitem, bezbarwny przesącz dał silną reakcję z siarkowodorem na kwas arsenawy.

Sposób postępowania. 2 g As_2O_3 rozpuszczono w litrze wody. Do każdej próby brano 100 cm³ tego roztworu i wprowadzano siarkowodór pod ciśnieniem i wśród wstrząsania; siarkowodór z przyrządu Kippa szedł przez płótkę z wodą i przez rurkę z watą. Następnie przepuszczano dość silny strumień powietrza w ciągu 1 do 144 godzin; powietrze oczyszczono w płótcze z perlami i ługiem potasowym. Po przerwaniu prądu powietrza strącano As_2S_3 roztworem salmjaku (5,5 g NH_4Cl w 200 cm³), osad sączono przez tygiel Goocha, wmywano, suszono w 105° i ważono.

T a b l i c a I.

Przepuszczanie powietrza przez koloidalny roztwór As_2S_3 .

$t_{\text{godz.}}$	A osad As_2S_3 niewymywany dwusiarczkiem węgla w g	B osad As_2S_3 z przesączu w g	H_2SO_4 w prze- sączu w g	wolna siarka w A w g
0	0,2913	—	prawie wcale	—
1	0,2890	zmętnienie	bardzo mało	—
6	0,2802	0,0188	mało	—
24	0,2758	0,0258	0,0060	0,0056
144	0,1508	0,1484	0,0270	0,0100

T a b l i c a II.

Przepuszczanie powietrza przez koloidalny roztwór As_2S_3 .

0	0,2833	—	0,0023	—
1	0,2710	0,0054	0,0020	—
6	0,2660	0,0116	0,0032	—
48	0,2484	0,0301	0,0052	—
144	0,2190	0,0683	0,0133	0,0168

W niektórych przypadkach osad ten wmywano jeszcze dwusiarczkiem węgla dla oznaczenia wolnej siarki, suszono i ważono powtórnie. Przesącz od As_2S_3 badano na zawartość arsenu i H_2SO_4 .

Ciekawą przytem uczyniono obserwację; jeżeli roztwór koloidalny siarczku arsenawego nasycony jest siarkowodorem, osad As_2S_3 po dolaniu salmjaku ma wygląd kleistej zawiesiny; sączy się niezmiernie trudno i podczas przemywania wodą gorącą daje przesącz mętny, który trzeba powtórnie, a nawet i po raz trzeci sączyć. Jeżeli natomiast siarkowodór usunięto, osad As_2S_3 opada w postaci wielkich kłaczków, które dają się łatwo sączyć i przemywać.

As_2S_3 strącony salmjakiem bezpośrednio po nasyceniu roztworu siarkowodorem jest brązowo-żółty i jaśnieje tem więcej, im dłużej prze-

puszczano powietrze; po 144 godzinem przedmuchiwanu ciecicy staje się jasno żółty, podobny do As_2S_3 strąconego z roztworów kwaśnych.

Wyniki. W tablicy I i II podajemy wyniki 2 szeregów pomiarów, każdy z innym roztworem arseniku. W rubryce pierwszej znajduje się ilość godzin, w ciągu których przepuszczano powietrze; w drugiej — A, ciężar As_2S_3 , strąconego salmjakim i niewymywanego dwusiarczkiem węgla; w trzeciej — B, ciężar As_2S_3 strąconego z przesączu siarkowodorem; w czwartej — ciężar H_2SO_4 zawartego w przesączu i strąconego w postaci $BaSO_4$; wreszcie w piątej — ilość wolnej siarki w A.

Wnioskujemy stąd, że

1. As_2S_3 ulega utlenieniu, gdyż ilość osadu A stale się zmniejsza w miarę przepuszczania powietrza; po 144 godzinach pozostaje go już prawie połowa;

2. Utleniony As_2S_3 przechodzi do roztworu jako As_2O_3 wzgl. jako kwas arsenawy, skąd strąca się przez H_2S znów w postaci As_2S_3 (osad B);

3. jednocześnie siarka wydziela się częściowo, jako wolna i wraz z osadem A odsącza się; częściowo zaś utlenia się na H_2SO_4 . Ilości siarki, a także ilości H_2SO_4 wzrastają ze wzrostem godzin przepuszczania powietrza, co objawia się także i tem, że koloidalny roztwór As_2S_3 zaczyna lekko mętnieć w czasie przedmuchiwanu, a to wskutek strącającego wpływu kwasu siarkowego.

Mała zawartość H_2SO_4 w pomiarze $t = 0$ godz. (tablica II) wskazuje, że koloidalny roztwór As_2S_3 utlenia się już podczas krótkotrwałego stykania się z powietrzem po nasyceniu siarkowodorem.

Wyniki powyższe budzą poważne obawy co do wyników licznych badań nad koloidalnym siarczkiem arsenawym; w niektórych pracach autorowie zaznaczają, że usuwali nadmiar H_2S wodorem; oczywiście, wtedy utlenienie szybciej następowało. Freundlich¹⁾ np. zauważył, że mieszanie wpływa przyspieszająco na koagulację siarczku arsenawego, gdy na $Fe(OH)_3$ wpływa wprost przeciwnie — peptyzująco; ta różnica łatwo się wyjaśnia; w pierwszym przypadku (mieszadło Witta) następowało utlenienie siarczku, wskutek czego wytworzone kwasy arsenawy i siarkowy przyspieszały koagulację; w drugim — wpływ mieszania był normalny. To też prace nad As_2S_3 należy przyjmować z pewnemi zastrzeżeniami, o ile one były wykonywane w obecności powietrza lub w nieobecności siarkowodoru w roztworze koloidalnym, tylko bowiem peptyzujący wpływ H_2S zrównoważyć może strącające działanie kwasu siarkowego²⁾.

¹⁾ Zeit. phys. Ch. 115, 203 (1925).

²⁾ K. Jabłczyński, loc. cit.

Utlenianie się koloidalnego Sb_2S_3 .

(według pomiarów W. Kostaneckiej).

Również Sb_2S_3 , strącony i gotowany z wodą, rozpada się z wydzielaniem H_2S ¹⁾. Siarczek antymonawy, bardzo rozdrobniony, utlenia się już w zwykłej temperaturze.

Metodykę pracy w tych pomiarach zastosowano tę samą, co w poprzednich nad As_2S_3 .

2 g emetyku rozpuszczono w 1 litrze wody. Brano oddzielne próbki po 100 cm³ i nasycono siarkowodorem podczas wstrząsania i pod niewielkim ciśnieniem. Następnie wprowadzano powietrze, czyszcząc je w płótcze z perlami i ługiem potasowym; powietrze laboratoryjne, nieoczyszczone powodowało mętnienie cieczy i pojawianie się w niej kłaczków. Po przepuszczeniu powietrza strącono Sb_2S_3 (wraz z Sb_2O_3), dolewając szybko 50 cm³ roztworu salmijaku o stężeniu 7 g NH_4Cl w 200 cm³ wody; tworzył się pomarańczowo-żółty osad tem jaśniejszy, im dłużej przepuszczano powietrze. Osad, strącony w obecności H_2S , nie zbijał się w kłaczkę i odsącał się bardzo trudno; natomiast po usunięciu siarkowodoru opadał odrazu w postaci kłębow i sączył się tem lepiej, im dłużej poddany był działaniu powietrza.

Osad — $Sb_2S_3 + Sb_2O_3$ — sączono przez tygiel Goocha; przesącz stąd w żadnym przypadku nie dawał reakcji na antymon. By z osadu usunąć Sb_2O_3 przemywano go gorącym rozwodnionym kwasem octowym, suszono w 90° i ważono; poczem znów przemywano go dwusiarczkiem węgla dla usunięcia mogącej się wydzielić siarki, suszono i ważono.

W przesączach oznaczano zawartość H_2SO_4 .

T a b l i c a III.

Przepuszczanie powietrza przez koloidalny roztwór Sb_2S_3 .

<i>t</i> godz.	Sb_2S_3 w g	H_2SO_4 w przesączu w g	wolna siarka w osadzie w g
0	0,1080	0,0013	0
1	0,1070	0,0024	0
6	0,1054	0,0025	0
48	0,1036	0,0035	0
72	0,1021	0,0040	0

Wyniki znajdujemy w tablicy III. Ilość Sb_2S_3 stale się zmniejsza w miarę, jak przedłuża się przepuszczanie powietrza; ilość zaś H_2SO_4

¹⁾ de Clermont et Frommel, C. R. 87, 330 (1878) oraz J. Lang, Ber. 18, 2714 (1885).

stale wzrasta. W osadzie nie znaleziono wolnej siarki. W porównaniu z siarczkiem arsenawym trójsiarczek antymonu utlenia się o wiele powolniej; zapewne wskutek tego siarka, nim zdąży się wydzielić w postaci wolnej, zostaje utleniona na H_2SO_4 .

Utlenianie się koloidalnego CuS .

(Według pomiarów P. Warszawskiej).

Według Braunera siarkowodor z soli miedziowych strąca CuS , oraz częściowo Cu_2S i S ; być może, obecnością siarczku miedziawego tłumaczy się bardzo łatwa utlenialność CuS .

Do pomiarów, które prowadzono tak jak poprzednie, brano po 400 cm^3 roztworu obojętnego octanu miedziowego o stężeniu $0,5\text{ g}$ w litrze. Przez roztwór przepuszczano szybki strumień siarkowodoru w ciągu 30—45 minut. Powstały koloid barwy brunatnej o zielonkawej opalescencji daje się przechowywać bez zmiany w ciągu kilku dni. Strącony salmjakim wobec H_2S trudno się sączy, natomiast bardzo łatwo po usunięciu siarkowodoru. Osad sączono przez tygiel Goocha, przemywano i suszono w 100° C dla usunięcia wolnej siarki wymywano go jeszcze dwusiarczkiem węgla i po wysuszeniu powtórnie ważono. W przesączu oznaczano H_2SO_4 oraz miedź, strącając ją w postaci rodanku miedziowego.

Powietrze przepuszczano z szybkością ok. $1,5\text{ l.}$ na godzinę.

T a b l i c a IV.

Przepuszczanie powietrza przez koloidalny roztwór CuS .

$t_{\text{godz.}}$	CuS po wymyciu dwusiarczkiem węgla w g	CuS z przesączu w g	H_2SO_4 z przesączu w g	wolna siarka w g	U w a g i
0	0,0956	0	0,0085	0,0078	
1	0,0949	0	0,0075	0,0086	obecny jest siarkowodor
1,5	0,0952	0	0,0065	0,0114	
2	0,0948	0	0,0062	0,0128	
3	0,0824	0,0135	0,0058	0,0170	roztwór
4	0,0812	0,0152	0,0060	0,0186	mętnieje
6	0,0818	0,0153	0,0063	0,0180	strąca się osad

Wyniki pomiarów znajdujemy w tabl. IV, przyczem ilość miedzi w przesączu przeliczono na CuS . Po 1, $1\frac{1}{2}$ i 2 godzinach koloid nie ulegał żadnej widocznej zmianie; w powietrzu wychodzącem czuć było siarkowodor. Dopiero po 2—3 godzinach zaczynał mętnieć, a po 3—4

godzinach wydzielał obfite kłaczkę; ale już wtedy woń H_2S całkowicie zniknęła. Po 6 godzinach strącił się cały koloid wskutek koagulującego działania H_2SO_4 oraz $CuSO_4$.

W pierwszych czterech pomiarach (0—2 godz.) ilość strąconego CuS nie ulegała zmianie; w przesączu nie znajdowano Cu ; jest to oczywiste, gdyż w roztworze znajdował się H_2S i wytrącał z powrotem CuS , o ileby miedź przeszła do roztworu. Dopiero w trzeciej godzinie, gdy już H_2S został usunięty i ciecz zaczęła mętnieć, ilość CuS spada, przechodząc do roztworu; wreszcie obie te pozycje prawie ustalają się po 4 godzinach, siarczek bowiem miedziowy w postaci grubej zawiesiny trudniej się utlenia, niż rozdrobniony.

Ilość wolnej siarki wzrasta, i to dość szybko, w miarę przedmuchiwania; natomiast, co jest najciekawsze, zawartość H_2SO_4 wzgl. siarczanów w przesączu zmniejsza się jednocześnie, dochodząc do pewnej granicy, gdy już w cieczy brak siarkowodoru. Stąd wniosek, iż siarka tworzy się ubocznie w reakcji H_2S na np. H_2SO_4 ; nie jest wykluczone, że w przesączu są jeszcze i inne kwasy siarkowe, np. siarkawy, wielotionowe, które powstają podczas utleniania się siarczku miedziowego; za tym przemawia fakt, iż ilość H_2SO_4 nie wystarcza, aby całkowicie, zawartą w przesączu miedź przetrzymać w $CuSO_4$; w pomiarze np. 3 godzinnym do przeprowadzenia 0,0135 g CuS w $CuSO_4$ potrzeba byłoby 0,0140 g H_2SO_4 , gdy znaleziono mniej niż połowę — 0,0058 g. Mechanizm utleniania się siarczku przez tlen powietrza jest bez wątpienia bardzo złożony.

Z całości badań powyższych wynika, że koloidalne siarczki As , Sb i Cu , a można rozszerzyć to i na inne metale, utleniają się mniej lub więcej łatwo przez tlen powietrza, dając wolną siarkę, kwasy siarkowe oraz tlenki lub sole rozpuszczalne metali, które jako mocne elektrolity strącają koloid. Badania przeto nad koloidalnymi siarczkami należy prowadzić w nieobecności tlenu, a już w ostateczności wobec nadmiaru H_2S , który peptyzuje siarczki i chroni je przed strąceniem.

Warszawa. Uniwersytet.
Zakład Chemii Nieorganicznej.

Z u s a m m e n f a s s u n g.

Man hat die Oxydation durch die Luft von As_2S_3 , Sb_2S_3 und CuS in kolloidaler Lösung verfolgt und sie wirklich nachgewiesen. Arsentrisulfid giebt nach langerer Einwirkung von Luft Arsenigesäure, schwefelsäure und freien Schwefel. Mit Sb_2S_3 bekommt man nur Schwefelsäure

im Filtrate, aber keinen Schwefel im Niederschlage von unverändertem Sb_2S_3 . Kuprisulfid in Gegenwart von Schwefelwasserstoff giebt nur freien Schwefel ab, dessen Menge sich mit der Einwirkungszeit von Luft erhöht. Erst nachdem alles H_2S aus der Lösung fortgejagt wird, erscheinen im Filtrate Kupferjonen.

Die freiwillige Oxydation von Sulfiden macht als bedenklich alle diejenige Arbeiten, die bis jetzt in zahlreicher Menge mit kolloidalen Lösungen von Sulfiden, besonders mit As_2S_3 , in Gegenwart von Luft ausgeführt wurden.

Warschau. Universität.
Institut f. anorg. Chemie.

K. JABŁCZYŃSKI i C. SEIDENGART.

Prawo równowagi dla elektrolitów i uwadnianie się jonów.

La loi d'équilibre des électrolytes et l'hydratation des ions.

(Otrzymano 24.V.29).

W poprzednich pracach nad prawem równowagi dla elektrolitów, postawionem przez K. Jabłczyńskiego i F. J. Wiśniewskiego¹⁾

$$\frac{n^{2/3} \cdot n'^{2/3}}{n_0} = \frac{n'^{1/3}}{n_0} = K \quad (1)$$

posiłkowano się dawnym materiałem doświadczalnym, niejednokrotnie niedość dokładnym i zbyt szczupłym. Dotyczy to osobliwie danych krioskopowych dla chlorków potasowców. Pomiary te rozszerzyliśmy aż do stężeń 2-molowych w 1000 g wody i uzupełniliśmy mieszaninami chlorków oraz oznaczeniem ciężaru cząsteczkowego mocznika i mannitu w ich roztworach.

Pomiary krioskopowe chlorków potasowców i kwasu solnego.

Do pomiarów wzięliśmy chlorki K, NH₄, Na i Li oraz kwas solny. Sole były chemicznie czyste z etykietą gwarancyjną. Chlorek litowy przygotowaliśmy z kilkakrotnie przekrystalizowanego azotanu litowego przez odparowanie z kwasem solnym. Kwas solny oczyszczano przez destylację, biorąc tylko frakcję środkową. Oznaczanie stężenia w molach na 1000 g wody wykonywano ilościowo przez strącanie azotanem srebra.

Pomiar obniżenia punktu zamarzania dokonywano według ogólnych przepisów²⁾, tylko że zamiast pastylek soli stosowano jedynie ich roztwory; w ten sposób uniknięto nagromadzania się błędów, spowodowa-

¹⁾ p. Sp. Tow. Nauk. Warsz. 1918, 351 oraz Roczn. Chemji 1, 116 (1921); 2, 467 (1922); 3, 206, 362 (1923); 8, 22 (1928) i 9, 97 (1929).

²⁾ Ostwald-Luther. Physiko-chemische Messungen str. 269 (1910).

nych np. niedostatecznym wysuszeniem pastylek lub ich hygroskopijnością. Do wewnętrznej probówki krioskopu wlewano ok. 10 cm³ roztworu, studzono o 1–2° poniżej przypuszczalnego punktu zamarzania; następnie, wstawiano do drugiej probówki, otoczonej lodem z solą kuchenną, wziętą w takiej ilości, aby różnica temperatur: wewnętrznej i zewnętrznej nie przekraczała 2–3°; puszczano w ruch elektryczne mieszadło platynowe i odczytywano temperaturę, skoro się ustaliła w ciągu 15 sekund.

T a b l i c a 1.

Pomiary krioskopowe z chlorkami potasu, amonu, sodu i litu oraz z kwasem solnym.

N_0 moli w 1000 g. wody	Δt	Δt_{kor}	K bez uwod- nienia	K_1 z uwod- nieniem
KCl. Uwodnienie = 0				
0,4	1,358	1,346	3,07	—
0,8	2,658	2,634	2,99	—
1,2	3,952	3,916	3,11	—
1,6	5,217	5,170	3,09	—
2,0	6,468	6,410	3,07	—
3,07				
NH ₄ Cl. Uwodnienie = 0				
0,4	1,358	1,346	3,07	—
0,8	2,660	2,636	3,02	—
1,2	3,938	3,903	3,00	—
1,6	5,209	5,162	3,04	—
2,0	6,447	6,389	2,98	—
3,02				
NaCl. Uwodnienie = 3				
0,4	1,386	1,373	4,08	3,15
0,8	2,760	2,735	4,83	3,10
1,2	4,154	4,117	5,82	3,14
1,6	5,560	5,510	6,83	3,02
2,0	7,034	6,971	9,03	3,13
3,11				
LiCl Uwodnienie = 10,3				
0,4	1,444	1,431	9,82	3,03
0,8	3,014	2,987	—58,4	3,07
1,2	4,743	4,700	—10,7	3,04
1,6	6,620	6,560	— 7,07	2,90
3,01				

HCl. Uwodnienie = 9				
0,4	1,482	1,469	43,7	4,76
0,8	3,102	3,074	-13,6	4,86
1,2	4,875	4,831	- 7,58	4,70
1,6	6,855	6,793	- 7,94	4,68
				4,75

Termometr Beckmanna z podziałką na $8,5^{\circ}$ C sprawdzony był przez państwowy Instytut Mierniczy w Berlinie; wartość jego stopnia wynosiła $0,991^{\circ}$.

Każdy pomiar wykonywano oddzielnie. Wyniki znajdujemy w tabelicy I. Stężenia roztworów były $N_0 = 0,4, 0,8, 1,2, 1,6$ i $2,0$ mole na 1000 g wody. Z każdym stężeniem robiono 3 pomiary; różnice między nimi nie przekraczały $\pm 0,005^{\circ}$, a często były mniejsze; np. z $0,4$ m KCl otrzymano $\Delta t = 1,371^{\circ}, 1,373$ i $1,375^{\circ}$. W tabelicy podajemy tylko przeciętne wartości Δt z trzech pomiarów i to zarówno nieskorygowane (z uwzględnieniem jedynie poprawek Instytutu Mierniczego), jak i skorygowane, wyliczane z poprzednich przez pomnożenie przez $0,991$.

Stężenie n jednego z jonów wyprowadzono ze znanego równania van't Hoffa:

$$n = \frac{1000 W}{RT^2} \Delta t - N_0 = 0,54 \Delta t - N_0 \quad (2)$$

zaś współczynnik równowagi K z równania (1).

Dla KCl znajdujemy w tabelicy I znakomitą stałość K o wartości przeciętnej $3,07$; z dawniejszych pomiarów krioskopowych w granicach stężeń $N_0 = 0,0011$ do $3,3$ mole KCl w 1000 g wody otrzymano przeciętnie $K = 3,09$. Również dobrą stałość współczynnika równowagi wykazuje NH_4Cl o wartości przeciętnej $K = 3,02$.

Ale już NaCl daje widoczny wzrost K ze wzrostem stężenia; w większym jeszcze stopniu zjawia się to u LiCl i HCl; K wzrasta tu do nieskończoności i przechodzi nawet w wartości odjemne; przyczyna tkwi nie w równaniu (1), lecz w równaniu van't Hoffa (2), gdyż wyliczone stąd stężenie jonowe, n , jest większe, niż całkowite stężenie rozpuszczonego elektrolitu; wtedy stężenia cząsteczek niezjonizowanych: $n_0 = N_0 - n$ stają się odjemne, a wraz z tem i współczynnik K .

Jedyne, co może być zmienione w równaniu (2), jest ilość wody 1000 gramów. Dochodzi się do wniosku, który już w pierwszej z wyżej wymienionych prac był uwzględniony, że jony się uwadniają; tę część wody hydratacji należy uważać za związaną i odjąć od jej ogólnej ilości.

Załóżmy, że uwodnienie t. j. ilość moli wody, związanej z obu jonami jednej cząsteczki gramowej elektrolitu wynosi A ; wtedy równanie (2) przejdzie w następujące:

$$n_1 = \frac{(1000 - 18 A n_1) W}{RT^2} \Delta t - N_0 \quad (3)$$

a stąd:

$$n_1 = \frac{0,54 \Delta t - N_0}{1 + 0,018 A 0,54 \Delta t} \quad (4)$$

Uwodnienie katjonów K^+ i NH_4^+ oraz anjonu Cl^- winno równać się 0, gdyż dla nich otrzymano stałość współczynnika K . Przyjmijmy uwodnienie: Na — jonów $A = 3$, Li — jonów $A = 10,3$ oraz H — jonów $A = 9$, a znikną wartości odjemne i wyłonią się doskonale stałości K (p. tablicę I w rubryce 5).

Z dawniejszych pomiarów otrzymano ¹⁾ dla NaCl i dla $A = 3,0$ współczynnik $K = 3,10$ w granicach stężeń od 0,002 do 1,23 mola; dla LiCl i $A = 11$ wynikło $K = 2,93$ w stężeniach $N_0 = 0,006$ do 1,198; wreszcie dla HCl i $A = 9,0$ obliczono $K = 4,74$ w stężeniach $N_0 = 0,01$ do 1,75. Niewielka różnica dla LiCl między obecnymi i dawnymi wynikami daje się wyjaśnić większą może starannością w wykonaniu pomiarów, usunięciem pastylek z metodyki badań oraz uwzględnieniem wyższych stężeń. Dla reszty elektrolitów zgodność z dawniejszemi pomiarami okazała się zupełna.

Zestawmy ze sobą współczynniki równowagi K wraz ze stopniami uwodnienia jonów, a otrzymamy niezwykle ciekawy obraz (tablica II).

• T a b l i c a I I.

	HCl	LiCl	NaCl	KCl	NH_4Cl
K -krioskopowo . . .	4,75	3,01	3,09	3,07	3,02
Uwodnienie katjonu .	9	10,3	3	0	0
K -ebuljoskopowo . .	2,67	—	2,11	2,06	2,01
Uwodnienie obu jonów	8,5	—	6,5	4	3

Stąd wyprowadzamy następujące wnioski: 1) współczynniki równowagi są dla LiCl, NaCl, KCl i NH_4Cl prawie identyczne, czego należało się spodziewać ze względu na silny kwas i na prawie jednakową moc zasad, z których się one wywodzą; 2) uwodnienie zmniejsza się od Li do K; 3) chlorek amonu zachowuje się tak jak KCl, czego należało się spodziewać; 4) kwas solny jest prawie półtora raza mocniejszy od swych soli potasowcowych; uwodnienie jonu wodorowego jest znaczne, choć nieco słabsze niż Li — jonu.

¹⁾ p. pracę drugą z cytowanych wyżej.

Dla porównania przytoczyliśmy w tabl. III współczynniki równowagi K , otrzymane przez K. Jabłczyńskiego i S. Kona na drodze ebulioskopowej¹⁾, jak również i stopnie uwodnienia obu jonów tych soli w 100° C. I tu również spostrzegamy prawie jednakowe wartości K dla chlorków sodu, potasu i amonu; także i HCl okazuje wyższy współczynnik K od swych soli. Stopnie uwodnienia w 100° są większe niż w 0°; wreszcie współczynniki K , a stąd i stopnie jonizacji, spadają ze wzrostem temperatury, co już udowodnili A. Noyes i W. C. Colligide²⁾ na drodze przewodnictwa elektrolitycznego. Wyjaśnienia tych wniosków podane są w jednej z wyżej wymienionych prac.

Uwadnianie się jonów.

Nie brak w literaturze przykładów, że jony są uwodnione; ruchliwość np. K — jonu wynosi 64,67, Na — jonu — 43,55, zaś Li — jonu tylko 33,44; najłżejszy z nich ma najmniejszą ruchliwość, co daje się wytłumaczyć jedynie przez jego hydratację. Niestety, nie znamy dotychczas sposobu dokładnego oznaczania tego uwodnienia. Z liczb przewodzenia Riesenfeldt i Reinholdt³⁾ wyliczyli np. dla K — jonu $A=22$, dla Na — jonu — 71, a dla Li — jonu aż 158 H₂O; według tego 1 normalny roztwór LiCl, gdyby tylko w połowie był zjonizowany, powinien skrzepnąć na galaretę, cała bowiem ilość wody związałaby się z katjonem. Liczby te są więc stanowczo za wysokie.

Otóż znamy bardzo prostą i pewną metodę, która pozwala w sposób niezbity stwierdzić uwadnianie się jonów, jak i wyznaczyć jego stopień. Tą metodą jest krioskopja. Oznaczamy mianowicie ciężar cząsteczkowy jakiegoś nieelektrolitu np. mocznika lub mannitu w roztworze danej soli; jeśli jony soli nie są uwodnione i cała, zawarta w roztworze, ilość wody znajduje się w postaci wolnej, otrzymamy *normalny ciężar cząsteczkowy*; jeśli natomiast jony uwadniają się, ilość wody wolnej się zmniejsza, Δt wzrasta i *ciężar cząsteczkowy spada*. Obecność jonów elektrolitu w roztworze, o ile one nie są uwodnione, nie ma wpływu na wynik, gdyż badamy spadek Δt od punktu zamarzania roztworu, a nie wody, i pozatem możemy elektrolit zastąpić przez równoznaczną ilość nieelektrolitu i pomiary wyliczać cząstkowo od jednego stężenia nieelektrolitu do drugiego.

Wykonywanie pomiarów odbywało się zasadniczo jak przedtem. Do pomiarów z chlorkami użyto mocznika, do pomiarów z kwasem solnym — mannitu.

¹⁾ Roczn. Ch. 3, 206, (1923).

²⁾ Zeit. phys. Chemie 46, 323 (1902).

³⁾ Zeit. phys. Chemie 66, 672 (1909).

T a b l i c a III.

Z mocznikiem = 60,05
 WODA. $G = 18,6295$ g

g	Δt	Δt_{kor}	M bez uwodn.	M_1 z uwodn.
0,7251	1,227	1,216	59,2	—
1,4010	2,356	2,335	59,6	—
1,8968	3,249	3,220	58,5	—
2,2997	3,778	3,744	61,0	—
			59,6	

ROZTWÓR CHLORKU POTASU. Uwodnienie = 0.

10 cm³ 0,4 m KCl waży 10,1358 g; $G = 9,8422$ g.

0,5963	1,841	1,824	61,5	—
1,2815	3,993	3,957	60,9	—
1,8019	5,776	5,724	59,2	—
			60,5	

10 cm³ 0,8 m KCl waży 10,2924 g; $G = 9,7132$ g.

0,5692	1,857	1,840	58,9	—
1,1697	3,778	3,744	59,5	—
			59,2	

10 cm³ 1,2 m KCl waży 10,4732 g; $G = 9,6130$ g.

0,3825	1,266	1,255	58,7	—
0,5980	2,006	1,988	57,9	—
			58,3	

10 cm³ 1,6 m KCl waży 10,6366 g; $G = 9,5030$ g.

0,5036	1,616	1,601	61,2	—
			61,2	

ROZTWÓR CHLORKU AMONIU Uwodnienie = 0.

10 cm³ 0,4 m NH₄Cl waży 10,0292 g; $G = 9,8192$ g.

1,4434	4,637	4,595	59,2	—
			59,2	

10 cm³ 0,8 m NH₄Cl waży 10,0842 g; $G = 9,6704$ g.

0,6511	2,106	2,087	59,7	—
0,9809	3,217	3,188	58,9	—
			59,3	

10 cm³ 1,2 m NH₄Cl waży 10,1020 g; $G = 9,4926$ g.

0,5682	1,876	1,859	59,6	—
0,8887	2,882	2,856	60,7	—
			60,2	

10 cm³ 1,6 m NH₄Cl waży 10,2092; $G = 9,4042$ g.

0,2935	0,996	0,987	58,7	—
			58,7	

ROZTWÓR CHLORKU SODU. Uwodnienie Na = 3; $K_1 = 3,11$

10 cm³ 0,4 m NaCl waży 10,0944 g; $G = 9,8638$ g;

$n_1 = 0,3274$; $a = 0,1744$ g.

0,6952	2,214	2,194	59,4	60,4
1,1760	3,789	3,755	58,7	59,7
1,6310	5,281	5,233	58,4	59,7
			58,8	59,9

10 cm³ 0,8 m NaCl waży 10,2800 g; $G = 9,8208$ g;

$n_1 = 0,6272$; $a = 0,3326$ g.

0,4829	1,595	1,581	57,5	59,5
1,1781	3,787	3,753	59,1	61,2
			58,3	60,4

10 cm³ 1,2 m NaCl waży 10,3828 g; $G = 9,7022$ g;

$n_1 = 0,9146$; $a = 0,5100$ g.

0,6235	2,085	2,066	57,5	60,7
0,9294	3,174	3,145	56,3	59,5
			56,9	60,1

ROZTWÓR CHLORKU LITU. Uwodnienie Li = 10,3; $K_1 = 3,01$.

10 cm³ 0,4 m LiCl waży 10,0656 g; $G = 9,8978$ g;

$n_1 = 0,3256$; $a = 0,5975$ g.

0,5862	1,983	1,965	55,7	59,3
1,0200	3,475	3,444	55,3	58,9
1,5029	4,977	4,932	56,9	60,6
			55,7	59,6

10 cm³ 0,8 m LiCl waży 10,0834 g; $G = 9,7526$ g;

$n_1 = 0,6232$; $a = 1,127$ g.

0,9097	3,310	3,280	52,6	59,5
1,1728	4,289	4,250	52,3	59,2
			52,5	59,4

10 cm³ 1,2 m LiCl waży 10,2640 g; $G = 9,7670$ g;

$n_1 = 0,9080$; $a = 1,644$ g.

0,5123	2,017	1,999	48,5	58,4
0,7418	2,907	2,881	48,7	58,6
			48,6	58,5

10 cm³ 1,6 m LiCl waży 10,3254 g; $G = 9,6694$ g.

$n_1 = 1,184$; $a = 2,122$ g.

0,3520	1,452	1,439	46,8	60,0
			46,8	60,0

T a b l i c a IV.

Z mannitem = 182,11.
WODA. $G = 10,3555$ g.

g	Δt	Δt_{kor}	M bez uwodn.	M z uwodn.
0,5577	0,552	0,547	182,2	—
1,1320	1,122	1,112	181,9	—
1,5512	1,538	1,524	181,8	—
2,1150	2,095	2,076	182,0	—
2,6178	2,589	2,566	182,3	—
			182,0	

KWAS SOLNY. Uwodnienie $H = 9$; $K_1 = 4,75$.

10 cm³ 0,4 m HCl waży 10,5838 g; $G = 10,4316$ g;

$n_1 = 0,3484$; $a = 0,5878$ g.

0,5328	0,558	0,553	170,9	181,1
1,2078	1,267	1,256	170,4	180,8
1,8070	1,889	1,872	171,2	181,5
2,1926	2,266	2,246	173,1	181,9
			171,4	181,3

10 cm³ 0,8 m HCl waży 10,6253 g; $G = 10,3242$ g;

$n_1 = 0,6755$; $a = 1,130$ g.

0,6872	0,774	0,767	160,6	180,3
1,2497	1,396	1,383	161,9	181,8
			161,3	181,1

10 cm³ 1,2 m HCl waży 11,0827 g; $G = 10,6180$ g;

$n_1 = 0,9917$; $a = 1,705$ g.

0,5208	0,604	0,599	151,5	180,5
0,8143	0,939	0,931	152,4	181,3
			152,0	180,9

Najpierw oznaczano punkt zamarzania roztworu, którego brano ściśle 10 cm³; następnie wrzucano pastylki nieelektrolitu i znów oznaczano Δt , dopóki wystarczała skala termometru; z bardziej stężonymi roztworami elektrolitów mogliśmy wykonać jeden, conajwyżej dwa pomiary.

Dla wyliczenia ilości wody w roztworach elektrolitów oznaczano ciężary ich 5 cm³ przez wielokrotne zważenie.

Wyniki z KCl, NH₄Cl, NaCl i LiCl zestawione są w tabl. III, z HCl—w IV. W nich oznaczają:

G — ciężar całkowity wody, zawartej w 10 cm³ roztworu elektrolitu;

g — ciężar dodanego mocznika lub mannitu;

Δt i Δt_{kor} — nieskorygowane i skorygowane obniżenia punktu zamarzania, licząc od temperatury krzepnięcia roztworu elektrolitu,

$M = \frac{1850 g}{G \Delta t}$ — ciężar cząsteczkowy nieelektrolitu w razie, gdy nie

berze się pod uwagę uwadniania się jonów;

$a = 18An$ — ciężar wody związanej z jonami;

$M_1 = \frac{1850 g}{(G-a) \Delta t}$ — ciężar cząsteczkowy nieelektrolitu w przypadkach

gdy jony są uwodnione;

Ciężar wody związanej a znajdujemy z łatwością, gdy obliczymy stężenie jonów n_1 według równania (1), biorąc za podstawę współczynnik równowagi K z rozdziału poprzedniego; następnie pomnożymy n_1 przez uwodnienie $18 A$ i otrzymaną liczbę przeliczymy w stosunku do zawartości wody G w 10 cm^3 roztworu.

Ciężary cząsteczkowe M mocznika, znalezione w roztworach KCl i NH_4Cl mają normalne wartości; od teoretycznych różnią się w granicach błędu doświadczalnego. Stąd wniosek, że jony K^+ , NH_4^+ i Cl^- nie są uwodnione, co stoi w zupełnej zgodzie z wynikami rozdziału poprzedniego,

W roztworach natomiast NaCl występuje powolny, ale widoczny spadek ciężaru cząst. mocznika ze wzrostem stężenia soli; toż samo w większym jeszcze stopniu spotykamy dla roztworów LiCl i HCl. W myśl wyżej wyluszczonej przyczyny jony Na^+ , Li^+ oraz H^+ muszą być uwodnione. Wyliczmy ilość a wody związanej, odejmijmy ją od całkowitej jej zawartości G , a otrzymamy M_1 , które całkowicie odpowiadają teoretycznym ciężarom cząst. mocznika wzgl. mannitu (p. rubrykę 5). Użyte tu uwodnienia A dla jonów Na^+ , Li^+ i H^+ są te same, jakie dawniej oraz w rozdziale poprzednim służyły do wyliczeń.

Krioskopia mieszanin elektrolitów.

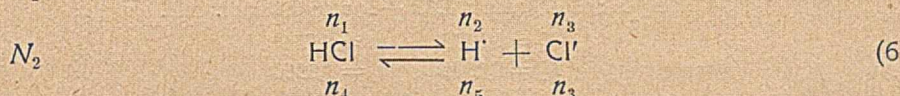
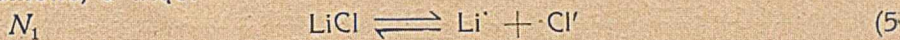
Skoro uwodnienie jednego z ciał, zawartych w roztworze, wpływa na Δt drugiego, to należy się spodziewać, że wynik nastąpi podobny, gdy oba ciała będą elektrolitami. Coprawda, znajdujemy w literaturze pomiary krioskopowe nad roztworami mieszanin elektrolitów, ale niestety dokonane z roztworami normalnymi w stosunku do 1 litra¹⁾; zmienna i nieoznaczona w nich ilość wody czyni je dla nas bez wartości; w myśl bowiem teoretycznych założeń krioskopji stężenia należy sprowadzać do ilości moli w 1000 g wody. To też oznaczeniem Δt zajęliśmy się ponownie.

W tym celu brano ściśle po 5 cm^3 z poszczególnych roztworów, mieszano je i oznaczano Δt w sposób, jak to opisaliśmy poprzednio.

¹⁾ Tables ann. V, 2, 857 (1926).

Każdy pomiar robiono oddzielnie. Z trzech pomiarów równoległych wyliczano przeciętne Δt , których wartości po wprowadzeniu korektury podajemy w tablicach.

Przyjmijmy, jako przykład najogólniejszy, że katjony obu soli są uwodnione, a więc:



Stężenie LiCl w mieszaninie niechaj będzie N_1 moli w 1000 g wody; uwodnienie $\text{Li}' = A$ oraz współczynnik równowagi dla tejże soli $= K_1$. To samo dla NaCl wyrazi się przez: N_2 , B oraz K_2 . Ogólna ilość N cząsteczek w badanym roztworze w myśl równania (3) będzie:

$$N = \frac{(1000 - 18An_2 - 18Bn_3) W}{RT^2} \Delta t = 0,54\Delta t - 0,0184 \cdot 0,53\Delta t n_2 - 0,018B \cdot 0,54\Delta t n_3 = p_1 - p_2 n_2 - p_3 n_3 \quad (7)$$

Postawmy teraz równania, związane z równowagą (5) i (6), a otrzymamy ich 6:

$$N_1 = n_1 + n_2 \quad (8)$$

$$N_2 = n_4 + n_5 \quad (9)$$

$$n_2 + n_5 = n_3 \quad (10)$$

$$N = n_1 + n_2 + n_3 + n_4 + n_5 \quad (11)$$

$$\frac{n_2^{2/3} \cdot n_3^{2/3}}{n_1} = K_1 \quad (12)$$

$$\frac{n_5^{2/3} \cdot n_3^{2/3}}{n_4} = K_2 \quad (13)$$

W nich znajduje się 7 niewiadomych: n_1 , n_2 , n_3 , n_4 , n_5 , K_1 i K_2 . Musimy jedną z nich przyjąć za wiadomą; jako taką obieramy K_1 , a więc współczynnik równowagi np. dla LiCl znany z poprzednich rozdziałów i wyliczamy drugi współczynnik K_2 dla HCl. W tym celu eliminujemy z równań (8) do (13) najpierw n_1 i n_4 , później n_3 i otrzymujemy ostatecznie 3 równania:

$$n_2^{2/3} [P + (p_5 - p_2)n_2]^{2/3} = K_1 (1 + p_5)^{2/3} (N_1 - n_2) \quad (14)$$

$$n_5 = \frac{P - (1 + p_2)n_2}{1 + p_5} \quad (15)$$

$$K_2 = \frac{n_5^{2/3} (n_2 + n_5)^{2/3}}{N_2 - n_5} \quad (16)$$

gdzie: $P = p_1 - (N_1 + N_2)$ oraz p_1 , p_2 i p_5 wyrażają liczby, otrzymane według (7).

Z równania (14) drogą przybliżeń znajdujemy n_2 , następnie z (15) — n_5 i wreszcie z (16) — K_2 . Wyliczenia są dość kłopotliwe, ale inne zespoły równań są gorsze.

O ile tylko jedna z soli jest uwodniona, np. LiCl, zaś druga nie, np. KCl, wtedy B i p_5 równają się zeru; w razie, gdy obie nie wykazują uwodnienia, A , B , p_2 i p_5 znikają z równań.

T a b l i c a V.

Mieszanka LiCl + KCl. Uwodnienie Li = 10,3. Spółczynnik równowagi dla LiCl: $K_1 = 3,01$

a) 5 cm³ 0,4 mola LiCl + 5 cm³ 0,4 mol. KCl.

$$\begin{array}{l|l} N_1 = 0,2005 & \Delta t = 1,356^\circ \\ N_2 = 0,1995 & n_2 = 0,1560 \end{array}$$

$$K_2 = 3,04 \text{ (bez uwodnienia} = 6,89)$$

b) 5 cm³ 0,8 mola LiCl + 5 cm³ 0,8 mol. KCl.

$$\begin{array}{l|l} N_1 = 0,4009 & \Delta t = 2,732^\circ \\ N_2 = 0,3991 & n_2 = 0,2965 \end{array}$$

$$K_2 = 3,13 \text{ (bez uwodnienia} = 31,14)$$

c) 5 cm³ 1,2 mol. LiCl + 5 cm³ 1,2 mol. KCl.

$$\begin{array}{l|l} N_1 = 0,6048 & \Delta t = 4,140^\circ \\ N_2 = 0,5959 & n_2 = 0,4333 \end{array}$$

$$K_2 = 2,93 \text{ (bez uwodnienia} = -31,13)$$

d) 5 cm³ 1,6 mol. LiCl + 5 cm³ 1,6 mol KCl.

$$\begin{array}{l|l} N_1 = 0,8070 & \Delta t = 5,617^\circ \\ N_2 = 0,7930 & n_2 = 0,5633 \end{array}$$

$$K_2 = 3,02 \text{ (bez uwodnienia} = -10,83)$$

e) 5 cm³ 2,0 mol. LiCl + 5 cm³ 2,0 mol. KCl.

$$\begin{array}{l|l} N_1 = 1,0083 & \Delta t = 7,156^\circ \\ N_2 = 0,9917 & n_2 = 0,6885 \end{array}$$

$$K_2 = 3,10 \text{ (bez uwodnienia} = -7,33)$$

Przeciętnie $K_2 = 3,04$ dla KCl zamiast 3,07.

T a b l i c a VI.

Mieszanka HCl i NH₄Cl. Uwodnienie H = 9. Spółczynnik równowagi dla HCl: $K_1 = 4,75$.

a) 5 cm³ 0,4 mol. HCl + 5 cm³ 0,4 mol. NH₄Cl.

$$\begin{array}{l|l} N_1 = 0,2002 & \Delta t = 1,376^\circ \\ N_2 = 0,1996 & n_2 = 0,1698 \end{array}$$

$$K_2 = 2,87 \text{ (bez uwodnienia} = 6,04)$$

b) 5 cm³ 0,8 mol. HCl + 5 cm³ 0,8 mol. NH₄Cl.

$$\begin{array}{l|l} N_1 = 0,4021 & \Delta t = 2,778^\circ \\ N_2 = 0,3979 & n_2 = 0,3291 \end{array}$$

$$K_2 = 3,02 \text{ (bez uwodnienia} = 19,90)$$

c) 5 cm³ 1,2 mol. HCl + 5 cm³ 1,2 mol. NH₄Cl.

$$\begin{array}{l|l} N_1 = 0,6071 & \Delta t = 4,222^\circ \\ N_2 = 0,5929 & n_2 = 0,4858 \end{array}$$

$$K_2 = 2,91 \text{ (bez uwodnienia} = -52,07)$$

d) 5 cm^3 1,6 mol. HCl + 5 cm^3 1,6 mol. NH_4Cl .

$$\begin{array}{l|l} N_1 = 0,8106 & \Delta t = 5,731^\circ \\ N_2 = 0,7892 & n_2 = 0,6370 \end{array}$$

$$K_2 = 2,97 \text{ (bez uwodnienia} = -12,59)$$

Przeciętnie $K_2 = 2,95$ dla NH_4Cl zamiast 3,02.

T a b l i c a VII.

Mieszanina NaCl + KCl. Uwodnienie Na = 3. Spółczynnik równowagi dla NaCl: $K_1 = 3,11$ a) 5 cm^3 0,4 mol. NaCl + 5 cm^3 0,4 mol. KCl.

$$\begin{array}{l|l} N_1 = 0,2002 & \Delta t = 1,331^\circ \\ N_2 = 0,1998 & n_2 = 0,1571 \end{array}$$

$$K_2 = 3,02 \text{ (bez uwodnienia} = 3,69)$$

b) 5 cm^3 0,8 mol. NaCl + 5 cm^3 0,8 mol. KCl.

$$\begin{array}{l|l} N_1 = 0,4021 & \Delta t = 2,623^\circ \\ N_2 = 0,3977 & n_2 = 0,3002 \end{array}$$

$$K_2 = 3,01 \text{ (bez uwodnienia} = 4,30)$$

c) 5 cm^3 1,2 mol. NaCl + 5 cm^3 0,8 mol. KCl.

$$\begin{array}{l|l} N_1 = 0,6027 & \Delta t = 3,913^\circ \\ N_2 = 0,5978 & n_2 = 0,4353 \end{array}$$

$$K_2 = 3,03 \text{ (bez uwodnienia} = 5,04)$$

d) 5 cm^3 1,6 mol NaCl + 5 cm^3 1,6 mol KCl.

$$\begin{array}{l|l} N_1 = 0,8068 & \Delta t = 5,195^\circ \\ N_2 = 0,7932 & n_2 = 0,5687 \end{array}$$

$$K_2 = 2,98 \text{ (bez uwodnienia} = 5,72)$$

Przeciętnie $K_2 = 3,01$ dla KCl zamiast 3,07.

T a b l i c a VIII.

Mieszanina LiCl + NaCl. Uwodnienie: Li = 10,3 oraz Na = 3.

Spółczynnik równowagi dla LiCl: $K_1 = 3,01$.a) 5 cm^3 0,4 mol. LiCl + 5 cm^3 0,4 mol. NaCl.

$$\begin{array}{l|l|l} N_1 = 0,2003 & \Delta t = 1,366^\circ & n_5 = 0,1538 \\ N_2 = 0,1996 & n_2 = 0,1562 & \end{array}$$

$$K_2 = 2,87 \text{ (bez uwodnienia} = 9,72)$$

b) 5 cm^3 0,8 mol. LiCl + 5 cm^3 0,8 mol. NaCl.

$$\begin{array}{l|l|l} N_1 = 0,3986 & \Delta t = 2,771^\circ & n_5 = 0,2954 \\ N_2 = 0,4013 & n_2 = 0,2950 & \end{array}$$

$$K_2 = 2,95 \text{ (bez uwodnienia} = -47,15)$$

c) 5 cm^3 1,2 mol. LiCl + 5 cm^3 1,2 mol. NaCl

$$\begin{array}{l|l|l} N_1 = 0,6020 & \Delta t = 4,252^\circ & n_5 = 0,4287 \\ N_2 = 0,5980 & n_2 = 0,4307 & \end{array}$$

$$K_2 = 3,04 \text{ (bez uwodnienia} = -9,19)$$

d) 5 cm^3 1,6 mol. LiCl + 5 cm^3 1,6 mol. NaCl

$$\begin{array}{l|l|l} N_1 = 0,8002 & \Delta t = 5,818^\circ & n_s = 0,5641 \\ N_2 = 0,7998 & n = 0,5573 & \end{array}$$

$$K_2 = 3,13 \text{ (bez uwodnienia} = -5,98)$$

Przeciętne $K_2 = 3,00$ zamiast 3,11

Wyniki pomiarów podajemy w tablicach V, VI, VII i VIII. Spostreżamy w nich, że współczynniki równowagi K_2 dla drugiej z obu soli, a więc dla KCl i NH_4Cl , wyliczone *bez uwadniania* się pierwszej, a więc LiCl, HCl, NaCl i podane w nawiasach, wzrastają silnie ze wzrostem stężenia; nawet przechodzą w wartości ujemne; wiązanie wody przez jedną z soli wpływa zatem na K_2 drugiej w taki sam sposób, jak to zauważono dla pojedynczych soli (p. rozdział pierwszy, tabl. I.) Wprowadźmy uwodnienia jonowe, a znikną nie tylko znaki ujemne, lecz i wzrost K_2 , który przyjmie wtedy wartość stałą, prawie identyczną ze znaną przedtem (por. z tabl. I). Naprzykład, w tabl. V przeciętne K_2 dla KCl wynosi 3,04 zamiast 3,07; podobnie K_2 dla NH_4Cl otrzymano 2,95 (p. tabl. VI) zamiast 3,02; także dla KCl (p. tabl. VII) znaleziono $K_2 = 3,01$ zamiast 3,07.

Jeszcze wyraźniej uwydatniają się nieprawidłowości, o ile obie sole są uwodnione (p. tabl. VIII); mieszanina LiCl + NaCl daje ujemne K_2 już dla stężenia 0,8 m. I tu także wprowadzenie uwodnienia usuwa znaki ujemne i sprowadza K_2 do wartości właściwej. Błędy wyliczeniowe występują tu oczywiście silniej, niż w pomiarach poprzednich; mimo to różnica między przeciętną wartością współczynnika równowagi dla chlorku sodu $K_2 = 3,00$, a znaną w rozdziale pierwszym $K_2 = 3,11$, leży w granicach błędu doświadczalnego.

Dalszy ciąg pracy jest w biegu.

Warszawa. Uniwersytet
Zakład Chemii Nieorganicznej.

R é s u m é.

Les auteurs ont effectué une série de mesures cryoscopiques avec des solutions de chlorures de métaux alcalins ainsi qu'avec de l'acide chlorhydrique. Les mesures ont été exécutées d'abord séparément avec chacune de ces substances et ensuite avec leurs mélanges. On a mesuré également au moyen de la méthode cryoscopique les poids moléculaires de l'urée et du mannite dans des solutions des mêmes électrolytes ayant des concentrations diverses. Les résultats des mesures ont permis de constater avec certitude que l'équation d'équilibre, établie par K. Jabłczyński et F. J. Wiśniewski, ainsi que les degrés d'hydratation des ions sont complètement vérifiés par les faits.

PAWEŁ MAZÁK I JERZY SUSZKO

Z badań nad kwasami 'oksosulfonowemi I. Synteza pochodnych 1.2.3-tiodwuazolu.

Recherches sur les acides oxosulfoniques (I).
Synthèse des quelques dérivés du thiodiazol.

(Otrzymano 6.IV.29).

Znana jest w chemji organicznej analogja, zachodząca pod wielu względami pomiędzy kwasami karboksylowemi oraz sulfonowemi. Podobieństwa, względnie stopniowe różnice pomiędzy obu szeregami połączeń postanowiliśmy śledzić także u dalszych ich pochodnych. Z uwagi zaś na szczególną rolę t. zw. kwasów oksokarboksylowych (ketokarboksylowych), podjęliśmy narazie doświadczenia, mające na celu zbadanie własności kwasów oksosulfonowych (ketosulfonowych) i ich pochodnych.

W badaniach tych natrafiliśmy na poważne trudności doświadczalne, już przy próbach przygotowania samych kwasów α - i β -oksosulfonowych, jeszcze większe przy zabiegach otrzymania ich estrów; niemniej kontynuujemy nasze doświadczenia, czyniąc wysiłki, zmierzające do opanowania istniejących przeszkód. W każdym razie mogliśmy już stwierdzić, że kwasy oksosulfonowe mogą istotnie być użyte do niektórych reakcyj syntetycznych; w pracy niniejszej opisujemy bliżej połączenia pochodne 1.2.3-tiodwuazolu, otrzymane przy pomocy kwasów β -oksosulfonowych.

1.2.3-Tiodwuazole otrzymywano już wielokrotnie i to na różnych drogach; w szczególności t. zw. benzo-1.2.3-tiodwuazole przyrządzano działaniem kwasu azotawego na *o*-aminotiofenole¹⁾; prostsze pochodne

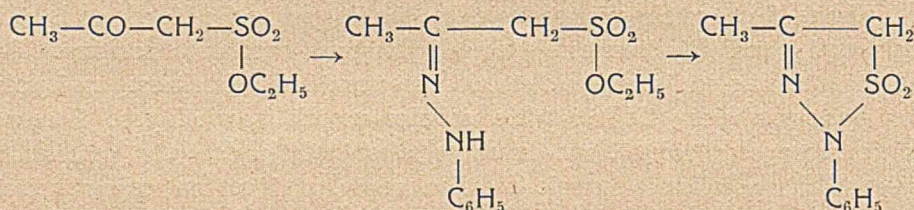
¹⁾ F. Beilstein i A. Kurbatow, Ann. 197, 82 (1879); A. Bernthsen, Chem. Ztg. (Cöthen) 1888, 1318 oraz Ann. 251, 30, 56, (1889); P. Jacobson, Ann, 277, 209 — 261 (1893).

syntetyzowano z olejków arylo-gorzczyczych i dwuazometanu¹⁾ lub z t. zw. dwuazobezwodników zapomocą siarkowodoru, względnie siarczku amonowego²⁾.

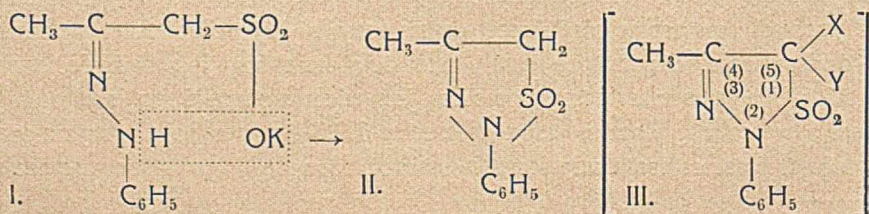
Taki sam pierścień pięcioczłonowy, w postaci na siarce utlenionej można również otrzymać, jak doświadczenia nasze wykazują, wychodząc z kwasów β -okso-sulfonowych.

Jako materiał do otrzymania pochodnych 1.2.3-tiodwuazolu służył nam dotąd kwas acetonosulfonowy (propanonosulfonowy). Jest to związek analogiczny do kwasu acetylooctowego; gdy jednak ten ostatni bardzo łatwo się rozkłada, kwas acetonosulfonowy zarówno w stanie wolnym, jak i w solach uchodzi, według danych w literaturze, za związek trwały wobec kwasów nawet przy ogrzewaniu. Nasze doświadczenia stwierdzają natomiast, że pod wpływem syropowatego kwasu fosforowego już przy łagodnym podgrzaniu, a pod wpływem stężonego kwasu siarkowego nawet na zimno, sole kwasu propanonosulfonowego rozkładają się z wywiązywaniem bezwodnika siarkawego.

W szeregu doświadczeń usiłowaliśmy przygotować ester kwasu acetonosulfonowego, by następnie, jak to ma miejsce u estru acetoctowego, spowodować przez fenylohydrazon syntezę związku analogicznego do pyrazolonów. Schemat reakcji byłby następujący:



Wobec niemożności otrzymania estru, wykonywaliśmy doświadczenia z solami metali alkalicznych kwasu acetonosulfonowego. Kondensują się one łatwo z fenylohydrazyną na sole fenylohydrazonu, które bezpośrednio przy ogrzewaniu z trójchlorkiem fosforu przechodzą z wolna, drogą reakcji śródcząsteczkowej, w pochodne 1.2.3-tiodwuazolu.



1) H. v. Pechmann i A. Nold, Ber. 29, 2588 — 2593 (1896).

2) Z. Wolff, Ann. 325, 129 — 195 (1902); 333, 1 — 21 (1904).

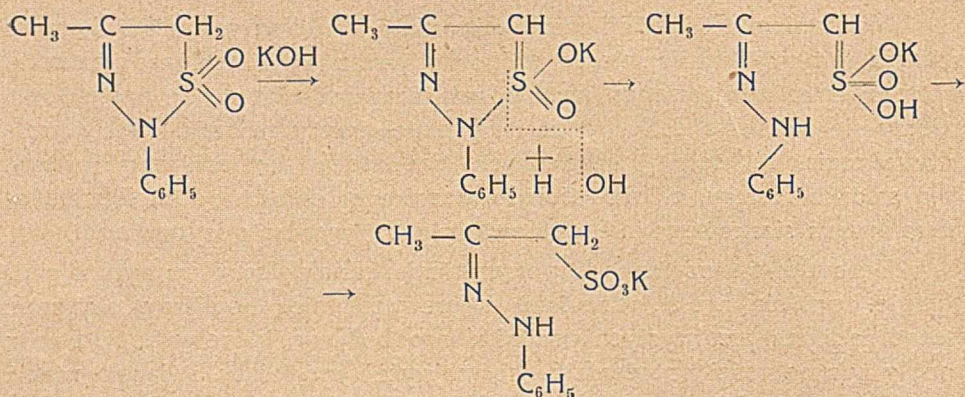
Mechanizm tej reakcji pozostaje niewyjaśniony; w myśl schematu reakcja zamknięcia pierścienia związana jest z wydzieleniem cząsteczki wodorotlenku potasowego; jest jednak prawdopodobne, że przejściowo tworzy się sulfochlorek lub jakiś inny mniej trwały związek. Próby przeprowadzenia tej samej kondensacji zapomocą pięciochlorku fosforu, oksychloru fosforu, chlorku tionylu, gazowego chlorowodoru lub stężonego kwasu siarkowego nie doprowadziły do wyniku pozytywnego.

Że budowa otrzymanego połączenia jest analogiczna do pyrazolonu, wydaje nam się zgoła oczywiste. Wprawdzie nie mogliśmy otrzymać dotąd żadnych przejrzystych produktów odbudowy, któreby pogląd nasz mogły w zupełności potwierdzić, co najwyżej mogliśmy związek rozbić zpowrotem na fenylohydrazon, podczas gdy utlenianie spala go na produkty nieuchwytny lub (np. kwasem azotowym) rozkłada aż do nitrobenzenu. Za taką wszakże, a nie inną budową przemawia prostota i łatwość przebiegu reakcji, analogia z kondensacją pyrazolonową fenylohydrazonu estru acetoctowego, zawartość procentowa pierwiastków w związku otrzymanym, oraz jego wielkość cząsteczkowa.

Otrzymane połączenie (4-metylo-2-fenylo-1-dwuokso-2.5-dwuhydro-1.2.3-tiodwuazol lub krócej: 4-metylo-2-fenylo-hydro-1.2.3-sulfonodwuazol), jest ciałem krystalicznym, bezbarwnym, niskotopliwym (t. t. 84—85°), rozpuszczalnym bardzo trudno w wodzie, łatwo w organicznych rozpuszczalnikach. Ciekawe jest zachowanie się połączenia wobec kwasów i zasad. Podczas gdy wobec rozcieńczonych kwasów związek jest bardzo trwały i nie rozkłada się przy gotowaniu, zagrzanie go z rozcieńczonymi ługami prowadzi szybko do fenylohydrazonu soli kwasu acetonosulfonowego. W zachowaniu tem wykazuje nasz związek siarkowy znaczne różnice w stosunku do analogicznie zbudowanego pyrazolonu.

Co się tyczy charakteru chemicznego hydrosulfonodwuazolu, to własności zasady nie przejawia on zupełnie; z żadnym kwasem nie udało się otrzymać soli, nawet w środowisku bezwodnym, jak w absolutnym eterze. Osobliwe zachowanie się związku wobec alkaliów przemawia poniekąd za jego kwaśnym charakterem.

Bezbarwny bowiem proszek rozpuszcza się w ługach alkoholowych lub wodnych (w ostatnim wypadku wolniej) na roztwór barwy pomarańczowej. Ciecz taka pozostawiona w spokoju błędnie powoli, w miarę posuwania się hydrolizy; zupełne jej odbarwienie świadczy, że proces hydrolizy jest już ukończony. To przejściowe zabarwienie roztworu należałoby tłumaczyć sobie jako tworzenie się soli hydrosulfonodwuazolu wskutek możliwej enolizacji jednego z atomów tlenu ugrupowania siarko-dwutlenkowego. Sól taka ulegałaby potem już łatwo hydrolizie według schematu:



Za takim pojmowaniem przebiegu hydrolizy przemawia fakt, że hydrosulfonodwuazol jest związkiem wobec alkoholanów dość trwałym. Rozczyn tych ciał w absolutnym alkoholu utrzymuje swe zabarwienie pomarańczowe przez szereg godzin bez zmiany; dopiero dodatek wody wywołuje szybko hydrolizę, skutkiem czego ciecz się odbarwia, wydzielając osad fenylohydrazonu.

Kwestja ta wymaga atoli dalszych badań; rozstrzygnąć ją można w związku z zagadnieniem hydrolizy, badając takie pochodne, u których możliwość enolizacji zgóry będzie wykluczona. Zachowanie się bromopodstawnych hydrosulfonodwuazolu wobec ługów (porównaj niżej ich trwałość) podaje już w tym kierunku pewne wskazówki.

Grupa metylenowa opisanego związku tiodwuazolowego, sąsiadująca z układem siarkodwutlenkowym, odgrywa w pierścieniu podobną rolę, jak grupa metylenowa w analogicznym pyrazolonie; wodory jej są jednak bez porównania mniej ruchliwe. Z benzaldehydem związek nie reaguje w temperaturach poniżej własnego punktu rozkładu; również nie można stwierdzić wędrówki wodoru do azotu z ujawnieniem własności tautomerycznych (fluktuacja wiązań podwójnych); próby metylowania pozostały dotąd bez wyniku. Reaktywność grupy metylenowej ujawnia się atoli, zdaniem naszym, w zachowaniu się połączenia wobec bromu i kwasu azotowego.

Brom działa energicznie zwłaszcza w chloroformie; prowadzi to do bezpostaciowych produktów brunatnych. Przebieg reakcji przypomina powstawanie błękitu pyrazolowego. Przy ostrożnem bromowaniu w mocnym kwasie octowym tworzą się drogą substytucji połączenia o składzie określonym, a mianowicie powstaje, zależnie od warunków, jedno- lub dwubromo-pochodna. Są to ciała bezbarwne krystaliczne, wyżej topniejące, niż związek macierzysty. W połączeniach tych brom najprawdopodobniej mieści się na węglu metylenowym, co wynika z następujących ich własności.

a) Dwubromo-pochodna (t. t. 96°) poddana działaniu wodoru in statu nascendi przechodzi w jednobromopochodną (t. t. 123°). Odszczepianie bromu z dwubromku zachodzi również zwolna przy gotowaniu z wodą. Przyznać atoli trzeba, że pierwszy atom bromu (w jednobromku) tkwi cokolwiek mocniej i nie mógł dotąd zostać wyrzucony czynnikami redukującymi, ani też przez gotowanie z wodą lub z rozczykami soli srebra.

b) Obie bromopochodne są znacznie odporniejsze względem kwasu azotowego niż substancja macierzysta, która na działanie tego czynnika (widocznie wskutek obecności grupy metylenowej) jest bardzo czuła; odporność wzrasta równoległe z zawartością bromu. Również odporność bromków względem działania hydrolitycznego ługów wodnych lub alkoholowych jest w porównaniu z substancją macierzystą wybitnie wzmocniona.

c) Jednobromopochodna traktowana etylnem sodu w roztynie absolutnego alkoholu wydziela już przy lekkim podgrzaniu kryształ siarczynu sodowego. Osobliwa ta reakcja, której substancja macierzysta nie przejawia, zdaje się pozostawać w związku z sąsiedztwem bromowanego węgla do układu siarkodwutlenkowego. Przypomina ona łatwość rozkładu addycyjnych połączeń aldehydów z kwaśnym siarczynem, rozpatrywanych w ostatnich czasach jako kwasy α -oksosulfonowe¹⁾. Produkt, powstający w tej reakcji obok siarczynu, jest bardzo czuły na światło i przekształca się szybko w smoliste masy.

Kwas azotowy stężony działa przedewszystkiem utleniająco nawet w niskich temperaturach. Przy ostrożnym działaniu zachodzi równoległe nitrowanie z utworzeniem związku prawie bezbarwnego (t. t. 170—172°), rozpuszczalnego w organicznych odczynnikach. Ciało to przejawia wszelkie własności alifatycznego związku nitrowego, rozpuszczającego się z zabarwieniem wiśniowo-czerwonym w rozcieńczonym wodnym ługu, a nawet, choć trudniej, w wodnych roztworach węglanów alkalicznych; po zobojętnieniu kwasem kolor czerwony znika zupełnie. We własnościach swych związek nitrowy przypomina poniekąd t. zw. kwasy nitrolowe. Dla przeciwstawienia należy podkreślić, że związek macierzysty jest w wodnych węglanach nierozpuszczalny.

Ze względu na alifatyczny charakter grupy nitrowej, należy jej z pominięciem łańcucha bocznego (metylu) wyznaczyć położenie na węglu (5) pierścienia tiodwuzolowego. Przemawia za tem wzmocniona wybitnie odporność związku nitrowanego wobec dalszego działania utleniającego kwasu azotowego, podczas gdy substancja macierzysta jest

¹⁾ F. Raschig, Ber. 59, 859 [1926]; F. Raschig i W. Prah, Ann. 448, 265 [1926]; Ber. 61, 179 [1928]; M. Bazlen, Ber. 60, 1470 [1927]; odmienne zapatrywanie por. C. Schroeter, Ber. 59, 2341 [1926]; Ber. 61, 1616 [1928].

na tym punkcie niezmiernie czuła. Uwzględniając, że na kwas azotowy odporne są również bromki, należy przyjąć, że w związkach tych miejsce, podlegające zaatakowaniu przez kwas azotowy, jest już zajęte przez brom. Własności bromków i związku nitrowego wyjaśniają się najlepiej, gdy za miejsce podstawienia dla bromu, względnie grupy nitrowej, przyjmiemy położenie na węglu metylenowym (5) pierścienia tiodwuzolowego.

Opisany hydrosulfonodwuzol wykazuje w swych własnościach pod niektórymi względami podobieństwo do pochodnych pyrazolonowych. Z uwagi na tę analogię nie jest wykluczone pewne znaczenie tej nowej klasy połączeń heterocyklowych dla chemii środków leczniczych. Własności farmakodynamiczne opisanych związków nie były dotąd badane.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.

Celem otrzymania soli kwasu acetonosulfonowego posługiwaliśmy się w zasadzie metodą C. Bender'a¹⁾, działając siarczynem potasu na chloroaceton w wodnym roztworze, biorąc jednakże do reakcji tylko niespełna 1 mol siarczynu na 1 mol chloroacetonu. W obranych przez nas warunkach część chloroacetonu, co prawda, nie wchodzi w reakcję, wzamian za to atoli unika się tworzenia wielkich ilości różnych produktów ubocznych, co ułatwia dalszą przeróbkę i podnosi wydajność.

100 g chloroacetonu i 170 g bezwodnego siarczynu potasowego, (wzgl. 210 g $K_2SO_3 \cdot 2H_2O$) ogrzewano w $1\frac{1}{2}$ litrze wody przez godzinę do wrzenia, poczem pozostawiono w spokoju przez kilkanaście godzin. Ciecz oddestylowuje się do $\frac{1}{3}$ objętości, przyczem regeneruje się około 20% niezmienionego chloroacetonu. Resztę odparowuje się do sucha i wyciąga aż do wyczerpania silnym, wrzącym alkoholem. Z oziębionego roztworu krystalizuje sól potasowa kwasu acetonosulfonowego w postaci lśniących blaszek rombów. Jest bardzo łatwo rozpuszczalna w wodzie, bardzo trudno w alkoholu; wrzący alkohol wchłania ok. 1%. Temp. topn. 193—194°. Wydajność wynosi 40—45% po uwzględnieniu nieprzereagowanego chloroacetonu. Wielokrotne próby wykonywane w rozmaitych warunkach nie doprowadziły do zwiększenia wydajności.

W analogiczny sposób z chloroacetonu i obojętnego siarczynu sodowego otrzymano acetonosulfonian sodowy w postaci nieregularnych, płaskich wydłużonych kryształów, również trudno rozpuszczalnych w alkoholu, łatwo w wodzie. Temp. topn. 180—181°.

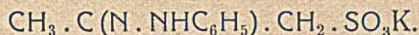
Analiza: 0.1518 g subst. 0.2210 g $BaSO_4$; 0.1132 g subst. 0.0510 g Na_2SO_4
 $C_3H_5O_4SNa$ (160.11) Obl: S 20.03, Na 14.37
 Znal: S 20.00, Na 14.59

Na działanie rozcieńczonych kwasów i alkaliów są sole kwasu ace-

¹⁾ Z. 1870, 162.

tonosulfonowego dosyć trwale; natomiast stęż. kwas siarkowy rozkłada je natychmiast z wydzielaniem bezwodnika siarkawego; taki sam rozkład zachodzi pod wpływem syropowatego kwasu fosforowego przy lekkim podgrzaniu.

Fenylohydrazon kwasu acetonosulfonowego.



10 g sproszkowanego acetonosulfonianu potasowego (lub równoważną ilość soli sodowej) miesza się z 20 cm³ mocnego alkoholu, dodaje powoli 6,4 g fenylohydrAZYNY (1 mol + 5% nadmiar) i, dobrze mieszając, ogrzewa się ostrożnie. Reakcja rozpoczyna się w pewnym momencie nagle z gwałtownym burzeniem i silnym wydzielaniem się ciepła; wreszcie mieszanina krzepnie na masę jasno-żółtą. Ogrzewa się ją jeszcze przez 30 min. na łaźni wodnej i pozostawia na kilka godzin do ostudzenia. Po usunięciu ługów macierzystych i przemyciu alkoholem od fenylohydrAZYNY, otrzymuje się prawie czysty produkt z wydajnością ok. 80% teorii.

Fenylohydrazon soli potasowej kwasu acetonosulfonowego przedstawia bezbarwne czworoboczne płatki, niemal nieczułe na światło; ogrzany ponad 260° stopniowo się kurczy i czernieje. Jest w alkoholu zgoła nierozpuszczalny, bardzo łatwo w wodzie. Ze stęż. wodnego roztworu wydziela się za dodaniem silnego alkoholu lub 50%-owego ługu.

Związek jest trwały na działanie rozcieńczonych kwasów i zimnych ługów; zagrzanie z ługami prowadzi do oderwania fenylohydrAZYNY (zapach). Z kwasem azotowym (c. wł. 1'4) przejawia fenylohydrazon przemijające zabarwienie wiśniowe (analogja do reakcji Bülowa u hydrazydów kwasowych¹⁾, względnie do reakcji dwufenyloaminy z kw. azotowym).

Analiza: 0.3149 g subst. 0.1029 g K₂SO₄
 C₉H₁₁O₃N₂SK (266.28). Obl. K 14.68.
 Znal. K 14.66.

4-Metylo-2-fenylo-hydro-1.2.3-sulfonodwuazol. (Wzór II).

10 g fenylohydrazonu kwasu acetonosulfonowego (soli K) dobrze sproszkowanego i wysuszonego dosypuje się partjami, dobrze mieszając, do 25 cm³ trójchlorku fosforu, a otrzymaną zawiesinę ogrzewa się do wrzenia przez godzinę na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Podczas ogrzewania mieszanina rzędzie, przyjmując zrazu kolor żółty, później brązowy. Ciepłą jeszcze, niezastygłą masę wlewa się wśród mieszania cienkim strumieniem (ostrożnie!) do 200 cm³ zimnej wody lub na lód; wydzielający się jasnobronzowy proszek zbiera się, suszy i krystalizuje z rozc. alkoholu, lub z 80%-owego kwasu octowego; najczystszy produkt

¹⁾ Ann. 236, 195 (1886).

otrzymuje się z ligroiny (temp. wrz. 80 — 90°), która pozostawia nierozpuszczone różne bezpostaciowe produkty reakcji. Bezbarwne blaszki, o temp. topn. 84—85°, rozkładają się powyżej 120° z wydzieleniem bezwodnika siarkawego. Związek rozpuszcza się dobrze w eterze (ok. 5% na zimno), w alkoholu, benzenie, occie lodowym, chloroformie, acetonie, trudniej w ligroinie (na ciepło ok. 2·5%, po oziębieniu zaledwie ok. 0·25%) i alkoholu rozcieńczonym. Woda rozpuszcza niewiele. Smak połączenia jest nieznacznie gorzkawy, cokolwiek palący. Związek jest czuły na utlenienie; zawiesina w rozc. kwasie siarkowym odbarwia szybko rozczyn nadmanganianu potasowego.

Analiza: 0.0900 g subst. 0.1702 g CO₂, 0.0390 g H₂O; 0.1281 g subst. 0·2420 g CO₂, 0.0559 g H₂O; 0.0289 g subst. 3.62 cm³ N (20°, 717 mm); 0.0253 g subst. 3.10 cm³ N (20°, 723 mm); 0.2004 g subst. 0.2238 g BaSO₄; 0.1997 g subst. 0.2244 g BaSO₄.

C₈H₁₀O₂N₂S (210.17) Obl. C 51.39; H 4.80; N 13.33; S 15.26.

Znal. C 51.53, 51.53; H 4.85, 4.88; N 13.77, 13.58; S 15.34, 15.43.

Oznaczenie ciężaru cząsteczkowego.

Pomiary wykonano w mikroebuljoskopie E. Suchardy i B. Bobrańskiego¹⁾ w rozcynie benzenowym ($K = 3\cdot24$).

3.90 cm³ benzenu, 0.0300 g subst. 0.108° wyżki. Znal. 230.8

3.90 „ „ 0.0659 „ „ 0.230° „ „ 238; Obl. 210.17.

Zachowanie się hydrosulfonodwuazolu wobec czynników chemicznych.

a) wobec kwasów:

Dobrze roztarty związek wstrząsany z ok. 10-krotną ilością zimnego stęż. kwasu siarkowego przechodzi do roztworu z kolorem żółtawym. Ostrożne rozcieńczenie wodą wytwarza mleczną zawiesinę, z której wydziela się zwolna krystaliczny osad, przejawiający te same własności, co produkt pierwotny. Substancja zagrzana ze stęż. kwasem siarkowym lub pozostawiona z tym kwasem przez dłuższy czas na zimno, sulfonuje się bez wyraźnego rozkładu (bez wydzielania bezwodnika siarkawego).

Podobnie zachowuje się związek w niskich temperaturach wobec stęż. kwasu azotowego (c. wł. 1·4). Rozpuszczalność połączenia w tym kwasie wynosi przy 8° ok. 10%, przy 1° ok. 6%. Dłuższe działanie, silniejszy kwas i wyższa temperatura powodują utlenienie oraz nitrowanie.

Kwas solny nie rozpuszcza związku w ilościach wydatniejszych, niż czysta woda.

Równocząsteczkowe rozczynty hydrosulfonodwuazolu oraz kwasu pikrynowego w absolutnym eterze nie wydzielają po zmieszaniu, nawet

¹⁾ Przemysł chemiczny 11, 371 (1927). Oznaczenia te, jak i szereg innych, wykonaliśmy częściowo w Zakładzie Chemii Organicznej Politechniki Lwowskiej. Dyrektorowi Zakładu prof. Dr. E. Suchardzie bardzo dziękujemy za wypożyczenie aparatury i różne ułatwienia.

przy długim staniu żadnego osadu. Należy zatem wnosić, że w opisanych warunkach nie tworzy się związek addycyjny o charakterze soli, że zatem żaden z obu azotów związku tiodwuazolowego nie wykazuje własności solotwórczych.

Do identycznego wniosku prowadzi doświadczenie z kwasem solnym. Do roztworu hydrosulfonodwuazolu w absolutnym eterze wprowadzano przez dłuższy czas strumień gazowego, suchego chlorowodoru. Wbrew oczekiwaniom osad nie powstał. Rozczyn odparowany do suchości pozostawia związek tiodwuazolowy w postaci niezmienionej.

Pozatem wobec rozcieńczonych kwasów wykazuje połączenie nawet w wyższej temperaturze niezwykłą odporność.

b) wobec zasad:

Znacznie czulszy jest związek tiodwuazolowy na działanie czynników alkalicznych. Węglały pozostawiają jeszcze związek bez zmiany nawet w wyższej temperaturze; także wpływ silnego amonjaku przy zagrzaniu jest ledwo dostrzegalny. Natomiast alkalia żrące w rozcieńczonym roztworze rozkładają związek wyraźnie już w zwykłej temperaturze; dodatek alkoholu (ługu alkoholowy) lub eteru przyspiesza rozkład wybitnie wskutek łatwiejszej rozpuszczalności połączenia w tych odczynnikach. Najprzejrzyściej przebiega ten rozkład w ługu alkoholowym, przyczem ostatecznym produktem hydrolizy jest fenylohydrason soli kwasu acetonosulfonowego, wydzielający się w formie krystalicznej jako trudno rozpuszczalny w alkoholu.

Procesowi hydrolizy połączenia tiodwuazolowego pod wpływem alkaliów żrących towarzyszy osobliwa zmiana barwy roztworów, wskazująca na tworzenie się połączeń przejściowych. Bezbarwny związek tworzy z ługiem alkoholowym natychmiast, z wodnym wolniej roztwór pomarańczowy; podobnie wolny ług wstrząsany z bezbarwnym eterowym roztworem połączenia zabarwia się natychmiast pomarańczowo. Barwny roztwór pozostawiony w spokoju w zwykłej temperaturze odbarwia się powoli, równoległe z procesem hydrolizy, poczem wydziela się fenylohydrason kwasu oksosulfonowego.

Podkreślić należy, że hydrosulfonodwuazol tworzy również z etylanem sodu w alkoholu absolutnym roztwór pomarańczowy, nieulegający przez długi czas żadnej zmianie, o ile jest szczelnie zamknięty. Za dodaniem wszakże małej ilości wody hydroliza postępuje szybko naprzód (stopniowe odbarwianie się cieczy i wydzielanie się w niej osadu).

W różnych doświadczeniach usiłowaliśmy znaleźć bezpośredni dowód istnienia soli hydrosulfonodwuazolu w jego świeżych alkalicznych roztworach. Wykonanie natrafia jednak na bardzo wielkie trudności doświadczalne.

Można istotnie z pomarańczowych wodnoalkalicznych roztworów

za dodaniem 50%-owego ługu lub nasyconego roztworu soli wydzielić osad żółty, rozpuszczalny w wodzie oraz alkoholu z barwą pomarańczową. Osad ten nie jest jeszcze napewno produktem hydrolizy t. j. fenylohydrazonem soli kwasu acetonosulfonowego; różni się bowiem od niego zupełnie rozpuszczalnością (jest w alkoholu łatwo rozpuszczalny, natomiast fenylohydrazon trudno). Niestety nie można było osadu tego, z powodu jego nietrwałości, oczyścić do analizy.

Usiłowano również z pomarańczowych wodno-alkalicznych roztworów wyosobnić związek pierwotny przez ostrożne zakwaszenie. Udaje się to jednak jedynie przy zakwaszaniu roztworów zupełnie świeżo przygotowanych. Natomiast rozczyzny pozostawione w ługu przez dłuższy czas, wydzielają po zakwaszeniu osady o własnościach zmiennych i to tem bardziej różnych od własności związku pierwotnego, im dłużej trwały oddziaływanie ługu.

Wykonane doświadczenia nie dowodzą jeszcze, że hydrosulfonodwuazol rozpuszcza się w ługach w formie soli; świadczą one jednak, że hydroliza związku cyklowego do fenylohydrazonu kwasu oksosulfonowego nie jest reakcją prostą, polegającą li tylko na przyłączeniu cząsteczki wody, względnie wodorotlenku potasowca, lecz reakcją złożoną, podczas której niewątpliwie tworzą się związki przejściowe.

BROMOWANIE.

Brom działa na hydrosulfonodwuazol bardzo energicznie z wydzielaniem bromowodoru; przy szybkim dodawaniu bromu zwłaszcza w chloroformie obserwuje się zrazu fioletowe zabarwienie rozczywnów, poczem wydzielają się ciemne osady, których bliżej nie badano. (Analogja do błękitu pyrazolowego?) Powolne dodawanie obliczonych ilości bromu w mocnym kwasie octowym prowadzi do jedno- względnie do dwubromopochodnej.

Jednobromopochodna $C_9H_9O_2N_2SBr$ (Wzór III; $X = H$, $Y = Br$).

4-Metylo-2-fenilo-5-bromo-hydro-1.2.3-sulfono-dwuazol.

Do rozczywnu 4 g hydrosulfonodwuazolu w 120 cm³ kwasu octowego (80%-owego) dokrapla się wśród silnego turbinowania 3.05 g bromu (1 mol) w dziesięciokrotnej ilości kwasu octowego. Z roztworu opadają wolno kryształki bromopochodnej. Po kilku godzinach osad zbiera się, a z ługów wydobywa dalsze ilości przez ostrożne rozcieńczanie wodą. Produkt przekryształizowany z ligroiny (temp. wrz. 80—100°) przedstawia blaszki rombów, t. topn. 123°. Bromopochodna jest dość łatwo rozpuszczalna w alkoholu, eterze, trudniej w ligroinie, bardzo mało w gorącej wodzie, z której kryształizuje po oziębieniu. Na działanie dymiącego kw. azotowego (c. wł. 1.52) oraz wodnego ługu jest odporniejsza, niż związek ma-

cierzysty. Próby podstawienia bromu wodorem in statu nascendi, nie dały wyników pomyślnych.

Znamienna jest wielka czułość związku na działanie alkoholów w przeciwstawieniu do substancji macierzystej. Bromek zmieszany z etylnem sodowym w stosunku cząsteczkowym w alkoholu absolutnym przejawia natychmiast zabarwienie czerwone. Przy lekkim podgrzaniu ulega związek szybko (na zimno wolniej) zupełnemu rozkładowi z wydzieleniem krystalicznego siarczynu sodowego. Pozostałej części drobiny nie udało się wyosobnić w formie zdefiniowanej. Ługi alkoholowe, pozostałe po usunięciu siarczynu, rozcieńczone wodą wydzielają produkt trudno krystalizujący, zawierający jeszcze ślady bromu, bardzo czuły na światło i zmieniający się na powietrzu w ciemną żywicę.

Analiza: 0.0968 g subst. 0.0633 g AgBr; 0.0289 g subst. 2.6 cm³ N (20°, 724 mm);
0.0343 g subst. 3.02 cm³ N (20°, 724 mm)

C₉H₈O₂N₂SBr (289.03) Obl.: Br 27.65, N 9.69

Znal.: Br 27.83, N 9.77, 9.98.

Dwubromopochodna C₉H₈O₂N₂SBr₂ (Wzór III; X = Y = Br).

4-Metylo-2-fenyl-5-dwubromo-hydro-1.2.3-sulfonodwuazol.

1 g hydrosulfonodwuazolu rozpuszcza się w 10 cm³ kwasu octowego lodowego i dodaje się na zimno powoli 16 cm³ roztworu bromu (10%) w kwasie octowym lodowym. Po całkowitem odbarwieniu roztworu, co zachodzi w przeciągu ok. 10 minut, ciecz wlewa się cienkim strumieniem do zimnej wody; opadający zrazu olej zastyga szybko na twardą masę, którą oczyszcza się przez krystalizację z rozc. kwasu octowego lub z ligroiny. Prawie bezbarwne pryzmaty i igły, t. topn. 95—96° (z rozkładem), bardzo trudno rozpuszczalne w wodzie, dość łatwo w organicznych rozpuszczalnikach zwłaszcza w benzenie i chloroformie. Kwas siarkowy stężony rozpuszcza połączenie z kolorem cytrynowo-żółtym. Wobec dymkwasu azotowego (c. wł. 1.52) związek jest jeszcze trwalszy, niż jednobromopochodna, ulega bardzo wolno rozpuszczaniu z czerwonym zabarwieniem. Pod wpływem 15%-owego ługu sodowego na zimno nie doznaje zmiany i dopiero w gorącym ługu przechodzi częściowo do roztworu z barwą żółtą. Długotrwałe gotowanie dwubromku z wodą prowadzi do częściowego oderwania bromu; roztwór otrzymany strąca się azotanem srebra.

Analiza: 0.1835 g subst. 0.1878 g AgBr; 0.0293 g subst. 2.03 cm³ N (20°, 724 mm);
0.0328 g subst. 2.30 cm³ N (20°, 724 mm)

C₉H₈O₂N₂SBr₂ (367.99) Obl.: Br 43.44, N 7.61

Znal.: Br 43.55, N 7.69, 7.78.

Dwubromopochodna redukowana w delikatnej zawieszynie (roztwór alkoholowy strącony wodą) cynkiem i kwasem solnym przechodzi w związek, wykazujący wszystkie własności jednobromopochodnej, t. topn. 123°.

Nitropochodna $C_9H_9O_2N_2S(NO_2)$. (Wzór III; X = H; Y = NO_2)

4-Metylo-2-fenyl-5-nitro-hydro-1.2.3-sulfonodwuazol.

Podczas gdy w temp. poniżej 10° stęż. kwas azotowy (c. wł. 1.4) przeprowadza zrazu hydrosulfonodwuazol do roztworu prawie bez zmiany, to w temperaturach wyższych działa szybko utleniająco i nitrująco; przy 25° rozkład zachodzi już z gwałtownym pienieniem się mieszaniny. Traktowanie związku tiodwuazolowego kwasem dymiącym (c. wł. 1.52) powoduje natychmiastowy wybuch ze zjawiskiem ognia. Wśród produktów rozkładu znajduje się nitrobenzen, zdradzający się zapachem.

Po wielokrotnych i w różnych warunkach wykonanych próbach nitrowania, otrzymaliśmy jednonitropochodną z nieszczególną wydajnością w następujący sposób.

30 cm^3 kwasu azotowego (c. wł. 1.4) oziębia się do temp. $10\text{--}12^{\circ}$ i wśród energicznego turbinowania dosypuje się 3 g związku tiodwuazolowego. Po rozpuszczeniu turbinuje się w dalszym ciągu w temp. $14\text{--}15^{\circ}$ przez 20 minut. Ciecz wlewa się do wody, przyczem wydziela się oleista masa, przedstawiająca mieszaninę produktów, które rozdziela się zapomocą wrzącego alkoholu. Część w alkoholu nierozpuszczalna przedstawia proszek barwy pomarańczowej. Jest to prawdopodobnie pochodna dalszego nitrowania; ogrzana w rurce włoskowatej ciemnieje przy ok. 180° , przy 230° jeszcze się nie topi; przy szybkim ogrzaniu na blaszce platynowej wybucho.

Część rozpuszczalna w alkoholu jest jedno-nitropochodną. Krystalizuje ona z alkoholu lub 70%-owego kwasu octowego w igłach, z benzenu zaś w wydłużonych, prawie bezbarwnych blaszkach, t. topn. $170\text{--}172^{\circ}$ (z rozkładem); łatwo rozpuszczalna w organicznych rozpuszczalnikach, trudno w ligroinie i eterze, w wodzie prawie nierozpuszczalna. Związek nie ulega już utlenieniu pod dalszym działaniem kwasu azotowego (c. wł. 1.4), czem różni się od związku macierzystego; dopiero kwas dymiący (c. wł. 1.52) rozkłada go z wolna.

Charakterystyczne jest zachowanie się połączenia nitrowego wobec zasad. Alkalja żrące, a nawet węglany (choć trudniej), rozpuszczają je z zabarwieniem wiśniowo-czerwonem. Dłuższe działanie na zimno lub gotowanie nie prowadzi do wydzielenia osadu fenylohydrazonu, jak to ma miejsce u związku pierwotnego. Po zakwaszeniu czerwony roztwór odbarwia się całkowicie.

Analiza: 0.0239 g subst. 3.60 cm^3 N (20° , 724 mm); 0.0216 g subst. 3.19 cm^3 N (20° , 724 mm);
0.1217 g subst. 0.1173 g $BaSO_4$.

$C_9H_9O_4N_2S$ (255.17) Obl.: N 16.47, S 12.57

Znal.: N 16.72, 16.39 S 13.24

Zawiesina nitropołączenia w kwasie solnym zagrzana z chlorkiem cynawym przechodzi do roztworu, redukując się prawdopodobnie do

aminy. Po zalkalizowaniu można zapomocą eteru wyciągnąć produkt na powietrzu rychło ciemniejący, którego z powodu nietrwałości na razie badano.

Lwów, Politechnika.

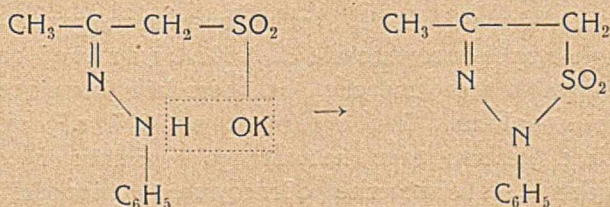
Pracownia Chemji Ogólnej na Wydziale Rolniczo-Leśnym.

R é s u m é.

A l'exemple de l'acide acétonesulfonique on a constaté une certaine analogie entre les acides β -oxosulfoniques et les acides β -oxocarboniques par rapport aux deux points suivants.

a) L'acide acétonesulfonique se décompose sous l'influence de l'acide phosphorique sirupeux à une température modérée et sous l'action de l'acide sulfurique concentré même à froid avec un dégagement d'anhydride sulfureux.

b) La phénylhydrazone des sels alcalins de l'acide acétonesulfonique se condense sous l'action du trichlorure de phosphore en un dérivé du 1.2.3-thiodiazol. Cette condensation a lieu à la manière de la synthèse du pyrazolon d'après le schéma suivant:



La substance obtenue (4-méthyl-2-phényl-hydro-1.2.3-sulfondiazol) se distingue par une résistance remarquable à l'action des acides, par contre elle subit facilement une décomposition par les alcalis avec la formation de phénylhydrazone de l'acide acétonesulfonique. Le caractère chimique du produit est plutôt celui d'un acide que celui d'une base. On n'a observé aucun des phénomènes de tautomérisation. Le hydrosulfondiazol présente dans ses réactions avec le brome et l'acide nitrique une certaine ressemblance avec le pyrazolon. Les particularités des dérivés du brome (mono-bromodérivé F. 123°, di-bromodérivé F. 96°) et aussi de ceux de l'acide nitrique (F. 170 — 172°) permettent de tirer des conclusions au sujet de la position des substituants au lieu 5 du noyau thiodiazolique (du carbone méthylénique).

L'Ecole Polytechnique
de Lwów.

W. LAMPE i współpracownicy:

Z. BUCZKOWSKA, J. FRENKLÓWNA, E. GLIKSMAN-KORNGOLDOWA,
M. TOKARSKA-KOZŁOWSKA, R. NELKENÓWNA, C. SIERADZKA.

Syntezy barwników bezpośrednich grupy dwucynamoilometanu.

Les synthèses des colorants substantifs dérivés
du dicinnamoilméthane.

(Otrzymano 27.IV.29).

Badania analityczne nad kurkumina, pomarańczowo-żółtym barwnikiem kłączy „Curcuma-tinctoria”, przeprowadzone przez St. Kostaneckiego przy współpracownictwie J. Miłobędzkiej oraz W. Lampego¹⁾ ustaliły dla tego związku, bezpośrednio barwiącego bawełnę, wzór dwuferuloilo-metanu. Gdy ogłoszona w 1917 r.²⁾ synteza kurkuminy potwierdziła budowę tego naturalnego produktu, było rzeczą niezmiernie pożądaną systematyczne opracowanie związków grupy dwucynamoilo-metanu, substancji macierzystej barwnika. Dążenie do zsyntetyzowania różnorodnych pochodnych dwucynamoilo-metanu znajduje swe uzasadnienie w możliwości wykrycia z biegiem badań w przyrodzie innych, poza kurkumina, barwników, posiadających odmienne, niż ta ostatnia, rozmieszczenie grup wodorotlenowych w rdzeniu benzenowym. Otrzymanie podobnego związku, poznanie jego właściwości, mogłoby ułatwić żmudną zazwyczaj pracę wyodrębniania barwnika z rośliny, oraz określenie jego budowy. Pozatem wszechstronnie opracowana grupa dwucynamoilometanu może stać się podatnym materiałem: a) do doświadczalnego sprawdzania słuszności wypowiedzianego przez St. Kostaneckiego¹⁾ przypuszczenia, dotyczącego zależności bezpośredniego bar-

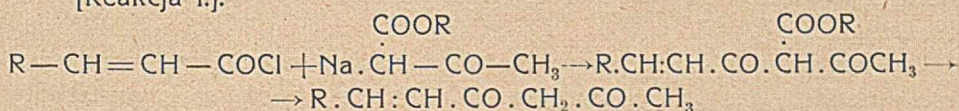
¹⁾ St. Kostanecki, W. Lampe i J. Miłobędzka. Ber. 43, 2163 (1910).
Rozpr. Akad. Um. Ser. A. 53, 81 (1913).

²⁾ W. Lampe. Rozpr. Akad. Um. Ser. A. 57, 23 (1917).

wienia bawełny od symetrycznego rozłożenia chromoforów w cząsteczce — względnie b) do uzupełnienia poglądów badacza tego wynikami nowo odkrytych spostrzeżeń.

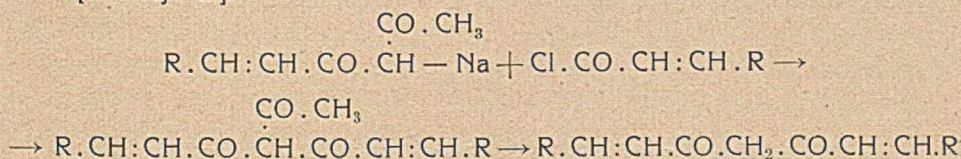
Związki opisane niżej, w części doświadczalnej, otrzymane zostały zapomocą metody, opracowanej dla dwucynamilo-metanu; służyła ona również do zsyntetyzowania pierwszych oksypochodnych omawianej grupy: *p*-oksy- i *p,p'*-dwuoksy-dwucynamilo-metanu¹⁾, oraz dwuferuloilo-metanu (kurkuminy²⁾). Przebieg syntezy da się krótko przedstawić w sposób następujący. Kondensacja chlorku danego kwasu z solą sodową estru acetylooctowego wytwarza produkt:

[Reakcja I.]



który, podczas ogrzewania w autoklawie z wodą, ulega zmydleniu, oraz odszczepieniu bezwodnika kwasu węglowego (Bouveault³⁾, Meerwein⁴⁾). Sól sodową, powstałego dzięki tej reakcji, dwuketonu traktujemy jeszcze jedną cząsteczką chlorku kwasowego, tworzy się pochodna (α, α) — dwupodstawionego acetonu, która, pozbawiona grupy acetylowej⁵⁾, daje produkt krańcowy syntezy, pochodną metanu:

[Reakcja II.]



Omówiona metoda wypróbowana została niejednokrotnie, daje ona naogół dobre wyniki; wprowadzenie pierwszego rodnika kwasowego przebiega zwykle łatwo, kondensacja natomiast z drugą cząsteczką chlorku jest rzeczą o wiele trudniejszą i w niektórych przypadkach zawodzi z przyczyny dotąd ściśle niedającej się ustalić. Ujemny wynik reakcji możnaby tłumaczyć niepożądanym w skutkach rezultatem kondensacji chlorku kwasowego z solą sodową pochodnej acetonu; zamiast powstania (α, α)-dwupodstawionego acetonu (reakcja II), nieodzownego do celów syntezy, należałoby przyjąć tworzenie się produktu z rodnikiem kwasowym, umieszczonym przy tlenie.

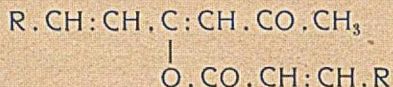
¹⁾ W. Lampe i M. Godlewska, Rozpr. Akad. Um. Ser. A, 57, 49 (1917).

²⁾ W. Lampe, l. c.

³⁾ Compt. rend. 132, 701 (1901).

⁴⁾ Ann. 398, 242 (1913).

⁵⁾ Claisen, Ann. 291, 72 (1896).



Związku o podobnej budowie nie udało się nam dotąd wyodrębnić, prawdopodobnie jest on połączeniem nietrwale, ulegającym łatwo hydrolytycznemu rozpadowi na produkt wyjściowy reakcji oraz kwas. Sprawa wprowadzania rodników acylowych do związków o budowie β -dwuketonowej, szczególnie zaś wykrycie warunków, uzależniających powstawanie jednej lub drugiej formy izomerycznej (gr. acylova przy tlenie, względnie przy węglu) była wielokrotnie przedmiotem rozważań licznych badaczy; zagadnienie to w chwili obecnej uważane jest za nierozstrzygnięte¹⁾.

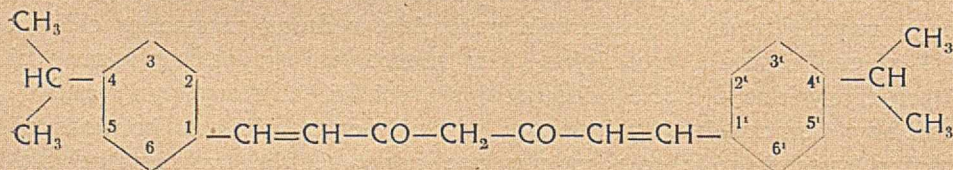
Poza wzmiankowanymi trudnościami natury zasadniczej, opracowanie wszechstronne grupy dwucynamoilometanu napotyka na przeszkody preparatywne, gdyż otrzymanie produktów wyjściowych syntezy, oksypochodnych kw. cynamonowego w dostatecznej ilości, związane jest niejednokrotnie z dużym nakładem kosztów i pracy.

Opisane w pracy niniejszej krańcowe produkty syntezy, podobnie jak dwucynamoilometan, a także i jego oksypochodne, dawniej opublikowane, barwią niezaprawioną bawełnę bezpośrednio na kolor mniej lub więcej intensywny, zależny od ilości grup auksochromowych (hydroksylowych), oraz od miejsca, zajmowanego w cząsteczce związku.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.

I. Synteza 4,4'-dwiizopropylodwucynamoilometanu *)

(opracowana przez Rytę Nelkenównę).



[Wzór I].

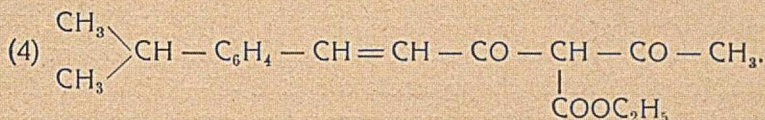
Produkt wyjściowy syntezy, kwas 4-izopropylcynamonowy, otrzymy-

¹⁾ Claisen A. 442, 23 (1925), Wislicenus: Die Umsetzungen der Metallverbindungen tautomerer Substanzen; ein ungelöstes Problem, Z. ang. Chem. 34, 257 (1921).

*) Wyciąg z rozprawy magisterskiej, która ma być przedstawiona Wydz. Matem. Przyrodn. Uniw. Warsz.

waliśmy metodą Perkina¹⁾, zmodyfikowaną przez Einhorn a i Hessa²⁾ oraz Widmana³⁾; zamianę kwasu na chlorek osiągnęliśmy za pośrednictwem chlorku tionylu; zastosowanie PCl₃ lub PCl₅, używanych w tym celu przez Perkina⁴⁾ nie daje dobrych rezultatów. Surowy chlorek kw. 4-izopropylcynamonowego posiadał wygląd słabo-żółto zabarwionego produktu o t. t. 25°, związek ten stosowany był do dalszej przeróbki bez oczyszczania przez krystalizację.

1. *Ester etylowy kw. α-(4-izopropylcynamoilo)-acetylo-octowego.*



Ogrzewanie eterowej zawiesiny soli sodowej estru acetylooctowego (1 cz.) z chlorkiem kw. 4-izopropylcynamonowego (1 cz.) w ciągu dwóch do trzech godzin na łaźni wodnej doprowadza do końca kondensację składników. Dodajemy nieco zakwaszonej wody, celem rozpuszczenia powstającego ubocznie chlorku sodu, poczem — celem wyodrębnienia produktu reakcji — wyciągamy roztwór eterowy kilkakrotnie 2% ługiem sodowym, a następnie, powstały w ten sposób, płyn alkaliczny nasycamy bezwodnikiem kw. węglowego, który osadza związek w postaci oleju. Eterowy roztwór tegoż, wyklócany z wodnym roztworem octanu miedzi, wytwarza sól miedziową, która — krystalizowana kilkakrotnie z benzenu — przedstawia się w postaci ciemno-zielono zabarwionych pryzmatów o t. t. 210°; do analizy suszono substancję na powietrzu do stałej wagi.

0,1272 g subst.: 0,3128 g CO₂, 0,0712 g H₂O i 0,0138 g CuO;
 C₄₂H₄₈O₈Cu (743,6) (z 1 cz. benzenu) Obl. C. 67,78%, H. 6,45%, Cu 8,55%
 Otrz. C. 67,07%, H. 6,22%, Cu 8,67%

Na zasadzie rezultatów analizy przyjąć należy, że produkt kondensacji krystalizuje z 1 cz. benzenu; różnicę zaś w zawartości węgla tłumaczyć trzeba przypuszczeniem, że pewna ilość substancji straciła częściowo benzen krystalizacyjny.

Produkt, niezawierający benzenu, posiada skład %owy węgla o wiele niższy C₃₆H₄₂O₈Cu (665,6).

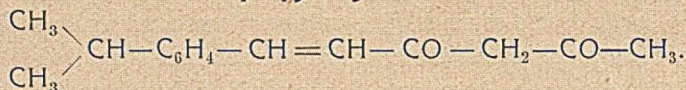
Obl. C. 64,90% H. 6,31%. Cu. 9,55%.

¹⁾ J. Chem. Soc, 31, 388 (1887).

²⁾ Ber. 17, 2015 (1884).

³⁾ Ber. 19, 255 (1886).

⁴⁾ J. Chem. Soc, 31, 388 (1887).

2. *4-Izopropylo-cynamoiloaceton.*

Chloroformowy roztwór opisanej pod 1.1 soli miedziowej wyklócamy, celem rozłożenia jej, z 10%-wym kw. siarkowym, poczem odparujemy chloroform. Powstały olej zadajemy wodą (na 1 g substancji około 25 cm³ wody), a następnie ogrzewamy mieszaninę w autoklawie w ciągu 3 godzin pod ciśnieniem 3 atmosfer. Po wyjęciu zlewki z autoklawu, produkt reakcji znajduje się na dnie naczynia w postaci oleju, twardejającego po pewnym czasie. Kilkakrotna krystalizacja z rozc. alkoholu wytwarza produkt krystaliczny, który pod mikroskopem ma wygląd słabo żółto zabarwionych pryzmatów o t. t. 45—47°. Kw. siarkowy barwi kryształki na kolor żółto-pomarańczowy, wytwarzając żółto zabarwiony roztwór, wykazujący żółtą fluorescencję. Alkoholowy roztwór związku barwi się pod wpływem chlorku żelazowego na ciemno czerwono.

0,1890 g subst.: 0,5412 g CO₂, 0,1324 g H₂O.

C₁₅H₁₈O₂ (230). Obl. C. 78,26%, H. 7,83%.

Otrz. C. 78,09%, H. 7,79%.

3. *Sól miedziowa 4-izopropylo-cynamoilo-acetonu.*

Produkt ten powstaje podczas wyklócania roztworu eterowego połączenia opisanego pod 1.2,—z roztworem wodnym octanu miedzi. Krystalizacja z mieszaniny chloroformu i alkoholu wytwarza produkt o t. t. 236 — 238°, który pod mikroskopem przedstawia się w postaci ciemnozielono zabarwionych konglomeratów, składających się z kryształków kształtu wrzecion. Rezultaty analizy stwierdzają, że substancja krystalizuje z 1 czast. alkoholu.

0,1336 g subst.: 0,3322 g CO₂, 0,0790 g H₂O;

C₃₂H₄₀O₃, Cu (567,6) (z 1 cz. C₂H₅OH) Obl. C. 67,65%, H. 7,05%.

Otrz. C. 67,81%, H. 6,57%.

4. *4,4'-Dwuizopropylo-dwucynamoilo-metan.* (Wzór I).

Kondensacja soli sodowej 4-izopropylo-cynamoiloacetonu z chlorkiem kw. 4-izopropylcynamonowego zachodzi w podobnych warunkach, co i pierwsza, opisana pod 1.1, a więc w środowisku eteru absolutnego. Po skończonej reakcji dodajemy do mieszaniny nieco zakwaszonej wody, a następnie odparowujemy eter; powstaje olej, który, pozbawiony wilgoci w eksykatorze próżniowym, krzepnie, wytwarzając masę żywicowatą. Jest to prawdopodobnie produkt bezpośredniej kondensacji 4,4'-dwuizopropylo-dwucynamoilo-(α,α)-aceton. Celem usunięcia rodnika kw. octowego, a więc zamiany na krańcowy produkt syntezy, rozpuszczano żywi-

cowatą masę we wrzącym kw. octowym lodowatym, poczem dodawano kroplami wody do zmętnienia. Po upływie pewnego czasu osiadają na dnie naczynia drobne kryształki, które przekryształowane z alkoholu tworzą długie żółto zabarwione, pryzmatyczne igły o t. t. 136 — 138°. Kw. siarkowy stężony barwi kryształki na pomarańczowo-czerwono, wytwarzając roztwór o tej samej barwie, odznaczający się dość silną, żółto-czerwoną fluorescencją. Roztwór alkoholowy związku, wykazujący zielonkawą fluorescencję, barwi się pod wpływem chlorku żelazowego na kolor ciemno-brunatny. 4,4'-dwiizopropylowo-dwucynamoilo-metan zabarwia niezaprawioną bawełnę w stopniu minimalnym.

I. 0,1360 g subst.: 0,4122 g CO₂; 0,0955 g H₂O; w łódeczce zostało 0,0005 g popiołu.

II. 0,1238 g subst.: 0,3736 g CO₂; 0,0859 g H₂O; w łódeczce zostało 0,0006 g popiołu.
C₂₅H₂₈O₂ (360) obl. C. 83,33%. H. 7,78%.

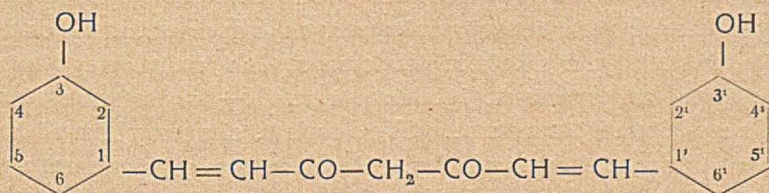
Otr. I. C. 82,67% H. 7,80%; po odciąg. pop. C. 82,96%. H. 7,83%.

II. C. 82,30% H. 7,71%; „ „ „ C. 83,51%, H. 7,75%.

Analiza wykazała niewielką zawartość domieszki o charakterze nieorganicznym; zanieczyszczeń tych nie udało się usunąć przez kilkakrotną staranną krystalizację z alkoholu. Mała ilość rozporządzalnej substancji nie pozwoliła na oczyszczenie produktu drogą przeprowadzenia tegoż przez sól miedziową.

II. Synteza 3,3'-dwioksy-dwucynamoilo-metanu*).

(opracowana przez Marję Tokarską-Kozłowską).



[Wzór II].

1. Kwas *m*-karbometoksy-cynamonowy.

Kwas *m*-oksy-cynamonowy otrzymany został metodą Perkina¹⁾ z kupnego aldehydu *m*-oksybenzoesowego; zabezpieczenie grupy hydroksylowej w związku tym skuteczzone było według E. Fischera²⁾ działaniem estru metylowego kw. chloro-węglowego. Powstały w ten sposób kw. *m*-karbometoksy-cynamonowy, po przekryształowaniu z wody gorącej, tworzy jedwabiste igły rozpuszczalne w alkoholu, eterze, ben-

*) Wyciąg z rozprawy, przedstawionej przez p. dr. M. Kozłowską w r. 1926 Wyzd. Mat.-Przyr. Uniw. Warsz.

¹⁾ Tiemann i Ludwig. Ber. 15, 2048 (1882).

²⁾ E. Fischer, Ber. 41, 2875 (1908).

zenie. Analizowano mikrokrystaliczne blaszki o t. t. 151—152°, wydzielające się z benzenowego roztworu związku.

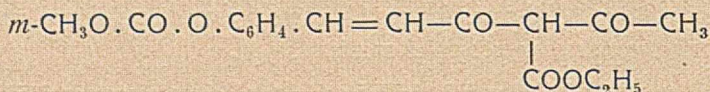
I. 0,1175 g subst.: 0,2572 g CO₂, 0,0512 g H₂O.

II. 0,1777 g subst.: 0,3891 g CO₂, 0,0699 g H₂O.

C₁₁H₁₀O₅ (222). Obl. C. 59,46%, H. 4,50%.

Otrz. I. C. 59,70%, H. 4,87%. II. C. 59,71%, H. 4,37%.

2) *Ester etylowy kwasu α-metakarbometoksy-cynamoilo-acetylooctowego.*



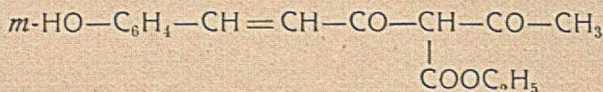
Chlorek kwasowy, nieodzowny do syntezy wymienionego w nagłówku związku, wytwarzany był zapomocą chlorku tionylu. Po gotowaniu kwasu z tym środkiem chlorującym, oraz następnym oddestylowaniu tegoż, najpierw pod zwykłym, a dalej pod zmniejszonym ciśnieniem, krystalizuje na dnie naczynia chlorek kw. *m*-karbometoksy-cynamonowego w postaci pięknych, prawie białych, koncentrycznie ugrupowanych igiełek o t. t. 68—70°; jest to związek bardzo łatwo rozpuszczalny w chloroformie, benzenie, toluenie, trudno natomiast w eterze i ligroinie. Chlorek w zwykłych warunkach nie daje się przekrystalizować bez rozkładu; do kondensacji używany był w stanie surowym. Sprzęgnięcie chlorku z solą sodową estru acetylooctowego zachodzi z dobrą wydajnością w środowisku eterowym i nie różni się swym przebiegiem od innych podobnych reakcji, opisywanych poprzednio. Produkt kondensacji krystalizuje z alkoholu etylowego, lub metylowego w postaci b. słabo-żółto zabarwionych igiełek o t. t. 81—83°, są one łatwo rozpuszczalne w eterze i benzenie. Stężony kw. siarkowy barwi kryształki związku na kolor zielonkawo-żółty, chlorek żelazowy wytwarza w alkoholowym roztworze produktu zabarwienie ciemno-czerwone.

0,1573 g subst.: 0,3528 g CO₂, 0,0735 g H₂O.

C₁₇H₁₈O₇ (334). Obl. C. 61,07%, H. 5,38%

Otrz. C. 61,16%, H. 5,19%

3) *Ester etylowy kwasu α-meta-oksycynamoilo-acetylooctowego.*



Związek o wzorze powyższym powstaje podczas wyklócania eterowego roztworu połączenia opisanego pod 1, 2 z 3% ługiem sodowym o temp. pokojowej. Z alkalicznego roztworu strąca bezwodnik kw. węglowego produkt z wolną grupą fenolową. Ten ostatni rozpuszcza się łatwo w alkoholu etylowym, acetonie, chloroformie, benzenie, b. trudno

natomiast w eterze naftowym oraz igrainie. Krystalizowany z rozc. alkoholu przedstawia się w postaci dużych igieł o t. t. 115—117°. Chlorek żelaza barwi alkoholowy roztwór produktu na kolor ciemno-czerwony, zaś stężony kw. siarkowy zabarwia kryształki na czerwono, tworząc żółty roztwór.

0,1689 g subst.: 0,4042 g CO₂, 0,0883 g H₂O.
 C₁₅H₁₀O₅ (276) Obl. C. 65,22%, H. 5,80%.
 Otrz. C. 65,26%, H. 5,81%.

4. *Meta-karbometoksy-cynamoilo-aceton.*
 $m\text{-CH}_3\text{O.CO.O.C}_6\text{H}_4\text{.CH:CH.CO.CH}_2\text{.CO.CH}_3.$

Związek ten powstaje z produktu opisanego pod 1.3 podczas ogrzewania substancji z wodą w autoklawie. Produkt oczyszczony przez krystalizację z rozc. alkoholu wytwarza prawie bezbarwne igły o t. t. 77—79°. Chlorek żelazowy barwi alkoholowy roztwór związku na ciemno-czerwono; stęż. kw. siarkowy zabarwia kryształki na kolor jasno-żółty; powstający roztwór o słabo zielonkawej fluorescencji posiada takie same zabarwienie. Eterowy roztwór substancji, wyklócany z wodnym roztworem octanu miedzi, osadza zielono zabarwioną sól.

I. 0,1193 g subst.: 0,2800 g CO₂; 0,0591 g H₂O.
 II. 0,1780 g subst.: 0,4175 g CO₂; 0,0848 g H₂O.
 C₁₄H₁₄O₅ (262) Obl. C. 64,12%, H. 5,38%.
 Otrz. I. C. 64,01% H. 5,34%.
 II. C. 63,97% H. 5,29%.

5. *Meta-oksycynamoilo-aceton.*
 $m\text{-HO.C}_6\text{H}_4\text{.CH:CH.CO.CH}_2\text{.CO.CH}_3.$

Substancja z wolną grupą fenolową otrzymana została z połączenia karbometoksylogowego w analogicznych warunkach, jak związek opisany pod 1.3. Związek ten jest łatwo rozpuszczalny w alkoholach: etylowym i metylowym, trudniej w benzenie i toluenie, nierozpuszczalny natomiast w ligroinie. Do analizy krystalizowano substancję w rozc. alkoholu; są to słabo żółto zabarwione grudki o t. t. 132 — 134°. Stężony kw. siarkowy barwi kryształki na kolor ciemno-czerwony, wytwarzając roztwór pomarańczowy; chlorek żelaza dodawany do alkoholowego roztworu produktu, wywołuje zabarwienie czerwone, przechodzące szybko w brunatne.

0,1476 g subst.: 0,3827 g CO₂, 0,0779 g H₂O.
 C₁₂H₁₂O₃ (204) Obl. C. 70,59% H. 5,88%.
 Otrz. C. 70,71% H. 5,86%.

6. *m,m-Dwukarbometoksy-dwucynamoilo-metan.*
 $m\text{-CH}_3\text{O.CO.O.C}_6\text{H}_4\text{.CH:CH.CO.CH}_2\text{.CO.CH:CH.C}_6\text{H}_4\text{.O.CO.OCH}_3\text{-}m$

Wprowadzenie rodnika kwasu *m*-karbometoksycynamonowego do cząsteczki produktu opisanego pod 1.4 następuje zapomocą soli sodo-

wej ostatniego połączenia; do jej wytworzenia lepszym środowiskiem od eteru jest ciepły, podgrzany do t. 40° toluen. Kondensacja chlorku (rozpuszczonego w chloroformie lub toluenie) z solą sodową dwuketonu zachodzi podczas 24-godzinnego stania w temp. pokojowej. Zisolowaną, po odparowaniu rozpuszczalników, masę plastyczną poddawano w stanie surowym hydrolizie celem odszczepienia od wytworzonego produktu rodnika kw. octowego. Po półgodzinnem gotowaniu z rozc. kw. octowym powstaje, po ostygnięciu roztworu żółty osad, — krystalizuje on z ligroiny (t. w. 90—110°), tworząc kanarkowo-żółto zabarwione igły o t. t. 120—122°. Substancja rozpuszcza się łatwo w acetonie, chloroformie, benzenie i toluenie, trudniej w alkoholach: etylowym i metylowym, oraz eterze; nie rozpuszcza się w eterze naftowym. Chlorek żelaza barwi alkoholowy roztwór związku na kolor ciemno-brunatny, zaś kw. siarkowy stęż. zabarwia kryształki na ciemno-czerwono, wytwarzając roztwór pomarańczowy o słabo-zielonkawej fluorescencji.

0,1351 g subst.: 0,3228 g CO₂, 0,0568 g H₂O.

C₂₃H₂O₈ (424). Obl. C. 65,06%, H. 4,75%.

Otrz. C. 65,16%, H. 4,67%.

7. 3,3'-Dwuoksy-dwucynamoilometan (Wzór II).

Otrzymywanie związku tego jest podobne, jak i produktów wzmiankowanych pod 1, 3) i 5) opisywanej syntezy. Substancja łatwo rozpuszczalna w alkoholu, acetonie i chloroformie, trudno w benzenie i toluenie, — nierozpuszczalna w ligroinie, krystalizuje z rozc. alkoholu w postaci jasno-żółto zabarwionych pryzmatów o t. t. 193—195° (z rozpadem). Stęż. kw. siarkowy barwi kryształki na ciemno-czerwono, tworząc roztwór koloru silnie pomarańczowego; chlorek żelazowy daje w roztworze alkoholowym produktu zabarwienie ciemno-brunatne.

0,1729 g subst.: 0,4686 g CO₂, 0,0814 g H₂O.

C₁₉H₁₆O₄ (308). Obl. C 74,03%, H 5,19%.

Otrz. C 73,92%, H 5,23%.

3,3'-dwuoksy-dwucynamoilo-metan barwi niezaprawioną bawełnę na kolor żółty z odcieniem bynajmniej nie słabszym od zabarwienia, wywołanego w analogicznych warunkach barwienia, przez pochodną dwucynamoilo-metanu, posiadającą dwie grupy wodorotlenowe w położeniu para¹⁾). Fakt zabarwiania bawełny przez 3,3'-dwuoksy-dwucynamoilo-metan jest ciekawy z tego względu, że barwniki grupy benzydynowej, podstawione w położeniu meta do chromoforu, nie barwią bawełny wcale, względnie są bardzo słabymi barwnikami²⁾). W technice zjawisko to uważane jest

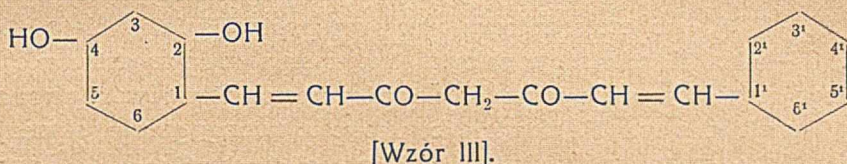
¹⁾ W. Lampe i M. Godlewska l. c.

²⁾ Georgievics, Handbuch d. Farbench. wyd. V str. 124 (1922)

za regułę; wszystkie benzydynamowe barwniki, podstawione w położeniu meta nie znajdują zastosowania do bezpośredniego barwienia bawełny¹⁾.

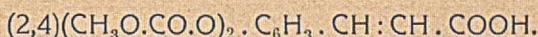
III. Synteza 2,4-Dwuoksy-dwucynamoilo-metanu^{*)}.

(opracowana przez Celinę Sieradzką).



Produkt wyjściowy syntezy, kwas umbelowy (2,4-dwuoksycynamonowy) przygotowano z umbeliferonu (7-oksikumaryny), który korzystnie otrzymać można z rezorcyny i kw. jabłkowego²⁾. Rozszczepienie umbeliferonu na kwas przeprowadzano według zmienionej metody P o s e n a³⁾, uzyskując bardzo dobrą wydajność. W tym celu 3 g umbeliferonu ogrzewano w ciągu 10—15 minut z 75 cm³ 10% ługu potasowego o temperaturze 60—70° na łaźni wodnej. Po zakwaszeniu ostudzonego roztworu 20% kw. siarkowym powstaje natychmiast ciemno-żółty, krystaliczny osad kw. umbelowego; związek ten oczyszczony przez rozpuszczenie w ługu potasowym i wytrącony kw. siarkowym, tworzy błyszczące igły lub blaszki o t. t. 208—210°.

1. Kwas 2,4-dwukarbometoksy-cynamonowy.



Związek ten, powstający z dobrą wydajnością, gdy zastosować metodę E. Fischera⁴⁾, tworzy, po przekryształowaniu z wody, następnie zaś z alkoholu, białe igielki lub blaszki o t. t. 184—186°. Nie-rozpuszczalny w zimnej, trudno w gorącej wodzie, kwas ten łatwo rozpuszcza się w alkoholu, dość łatwo w toluenie, trudno w benzenie i ligroinie.

I. 0,1482 g subst.: 0,2854 g CO₂, 0,0522 g H₂O.

II. 0,1621 g subst.: 0,3132 g CO₂, 0,0584 g H₂O.

C₁₃H₁₂O₈ (296). Obl. C. 52,70%, H. 4,05%

Otr. I. C. 52,52%, H. 3,94%. II. C. 52,70%, H. 4,00%.

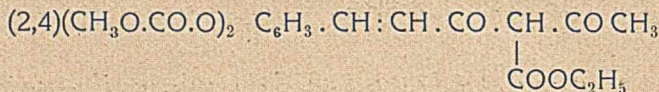
¹⁾ Friedländer, Fortschr. d. Theerfarbenfabrik. t. I, str. 494 i 502 (1888).

^{*)} Wyciąg z rozprawy doktorskiej, przyjętej w r. 1928 przez Wydz. Mat.-Przyrodn. U. W.

²⁾ Pechmann, Ber. 17, 929 (1884).

³⁾ Ber. 14, 2745 (1881).

⁴⁾ Ber. 41, 2875 (1908).

2. Ester etylowy kwasu α -2,4-dwukarbometoksy-cynamoilo-acetylooctowego

Chlorek kw. umbelowego, wytwarzany za pośrednictwem chlorku tionylu jest substancją silnie hygroskopijną, krystalizującą z ligroiny (t. w. 90—110°), lub czterochlorku węgla w postaci śnieżno-białych igieł o t. t. 87—89°. Kondensacja chlorku kw. z solą sodową estru acetylooctowego przebiega w eterowym środowisku normalnie; powstały produkt reakcji, krystalizowany kilkakrotnie z alkoholu, tworzy grudki, składające się ze słabo żółto zabarwionych igiełek o t. t. 95—97°. Rozczyn związku w stęż. kw. siarkowym posiada słabo-żółte zabarwienie, alkoholowy roztwór substancji barwi się pod wpływem chlorku żelazowego na wiśniowo.

I. 0,1148 g subst.: 0,2350 g CO₂, 0,0532 g H₂O.

II. 0,1076 g subst.: 0,2200 g CO₂, 0,0462 g H₂O.

C₁₉H₂₀O₁₀ (408). Obl. C. 55,88%, H. 4,90%.

Otrz. I. C. 55,82%, H. 5,18% II. C. 55,76% H. 4,80%.

3. 2,4-Dwukarbometoksy-cynamoilo-aceton.



Substancja, otrzymana podczas ogrzewania z wodą w autoklawie powyżej opisanego (pod I. 2) związku, krystalizuje z alkoholu etylowego w postaci jasno-kremowo zabarwionych igieł, ugrupowanych w grudki o t. t. 110—112°. Kw. siarkowy barwi kryształki na kolor czerwono-pomarańczowy, wytwarzając roztwór pomarańczowo-żółtego koloru, odznaczający się niewielką żółto-czerwoną fluorescencją. Chlorek żelaza wytwarza w alkoholowym roztworze związku zabarwienie ciemno-czerwone.

0,1391 g subst.: 0,2892 g CO₂, 0,0598 g H₂O.

C₁₆H₁₆O₈ (336). Obl. C. 57,14%, H. 4,76%.

Otrz. C. 56,70%, H. 4,78%.

Sól miedziowa opisywanego związku powstaje podczas wyklócania chloroformowego produktu z wodnym roztworem octanu miedzi. Krystalizacja z mieszaniny chloroformu z alkoholem wytwarza zielono zabarwione igiełki o t. t. 205—207°. Do analizy związek był suszony na powietrzu do stałej wagi.

0,1503 g subst.: 0,2818 g CO₂, 0,0536 g H₂O.

C₃₂H₃₂O₁₇Cu (751,6) (z 1 cz. H₂O). Obl. C. 51,09%, H. 4,26%,

Otrz. C. 51,13%, H. 3,96%,

C₃₂H₃₀O₁₆Cu (733,6) Obl. C. 52,34%, H. 4,09%.

Jak wynika z porównania otrzymanych rezultatów analizy z liczbami teoretycznymi dla dwu podanych wzorów, sól miedziowa krystalizuje z 1 cz. wody.

4. 2,4-Dwukarbometoksy-dwucynamoilo-metan.



Wprowadzenie do cząsteczki 2,4-dwukarbometoksy-cynamoiloacetonu rodnika kw. umbelowego, jak również i cynamonowego natrafiło na trudności niczem nieuzasadnione i narazie nie dające się wytłumaczyć. Różne próby kondensacji przeprowadzane z solami: sodową, względnie miedziową połączenia dwuketonowego, zmiany rozpuszczalników używanych do kondensacji (eter, chloroform, anizol, metylal i t. d.), stosowanie różnorodnych warunków przebiegu reakcji, (stężenie, temperatura) — wszystkie te zabiegi nie doprowadziły do syntezy czterooksypochodnej dwucynamoilometanu. Udało się natomiast otrzymanie związku, który posiadał dwie grupy wodorotlenowe w jednym i tym samym rdzeniu benzenowym. W tym celu sól sodową cynamoiloacetonu¹⁾ skondenso- wano w eterowym środowisku z chlorkiem kw. umbelowego; reakcja zachodziła normalnie i nie różniła się swym przebiegiem od analogicznych kondensacyj w publikacji niniejszej opisywanych. Surowy produkt reakcji rozpuszczono w kw. octowym lodowatym, następnie dodano wody do zmętnienia i gotowano mieszaninę w ciągu 45 minut, a to celem od- szczepienia rodnika kw. octowego. Osad, powstały w oziębionym roz- czynie krystalizowano z alkoholu; przedstawia się on w postaci poma- rańczowo-żółtych blaszek lub ugrupowanych w gwiazdki igieł; t. t. związku 132—134°.

0,1276 g subst.: 0,3036 g CO₂, 0,0549 g H₂O.

C₂₃H₂₀O₈ (424). Obl. C. 65,09%, H. 4,71%.

Otrz. C. 64,89%, H. 4,78%.

5. 2,4-Dwuoksy-dwucynamoilo-metan. (Wzór III).

Zmydlenie grup karbometoksylowych w opisanym pod l. 4 związku następuje podczas rozpuszczania substancji na zimno w 5% ługu potaso- wym. Osad, strącony z alkalicznego roztworu kwasem, był oczyszczany przez krystalizację najpierw z benzenu ligroiny a potem (do analizy) z benzenu. Produkt tworzy błyszczące igiełki ugrupowane w gwiazdki, pięknie zabarwione na kolor łososiowo-ponsowy. Związek topi się w 158—161°; jego alkoholowy roztwór, posiadający złocisto-żółte zabar- wienie wykazuje zielonkawą fluorescencję. Do analizy suszono substancję na powietrzu do stałej wagi.

0,1227 g subst.: 0,3368 g CO₂, 0,0548 g H₂O.

C₁₉H₁₆O₄ (308). Obl. C. 74,03%, H. 5,19%.

Otrz. C. 74,86%, H. 4,96%.

C₂₅H₂₂O₄ (386) (z l. cz. benzenu) Obl. C. 77,7%, H. 5,7%.

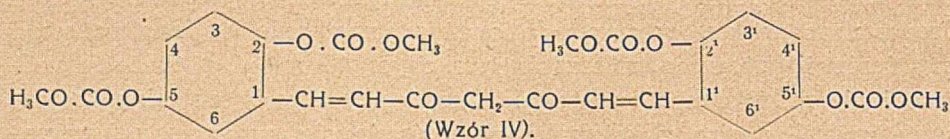
¹⁾ W. Lampe i J. Miłobędzka l. c.

Analiza wykazała większą zawartość węgla, niż tego wymaga teoria; różnicę tę należy tłumaczyć obecnością w preparacie, poddanym rozbirowi chemicznemu, niewielkiej ilości substancji, zawierającej benzen krystalizacyjny. Brak substancji, zdobytej z wielkim trudem, stanął na przeszkodzie wykonania analizy preparatu, dokładnie pozbawionego benzenu.

2,4-dwuoksy-dwucynamoilo-metan barwi bawełnę bezpośrednio. Kąpiel barwierską przygotowywano, podobnie jak i w innych analogicznych przypadkach, przez wlanie alkoholowego roztworu barwnika do wrzącej wody, co powoduje powstanie subtelnej zawiesiny barwnika; włókna bawełny niezaprawionej, gotowane czas jakiś w tej mieszaninie, przybierają piękne, żółto-pomarańczowe zabarwienie, nieulegające zmianie przez oplókanie w wodzie destylowanej.

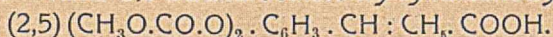
IV. Synteza 2,5,2',5',-czterokarbometoksy-dwucynamoilo-metanu *)

(opracowana przez Eugenję Gliksman-Korngoldową).



Produkt wyjściowy syntezy, kwas 2,5-dwuoksy-cynamonowy, otrzymywany był zapomocą oryginalnej metody Neubauera i Flatowa¹⁾, polegającej na wprowadzaniu grupy wodorotlenowej do kw. *o*-kumarewego pod wpływem działania utleniającego nadsiarczanu potasowego w środowisku alkalicznym.

1. Kwas 2,5-dwukarbometoksy-cynamonowy.



Wprowadzenie grup karbometoksyliwych do kw. 2,5-dwuoksy-cynamonowego następuje — z dobrą wydajnością — w środowisku ługu sodowego metodą E. Fischera²⁾. Produkt reakcji, krystalizowany z wody, następnie — do analizy — kilkakrotnie z alkoholu etylowego, tworzy drobne, białe igielki, ugrupowane w konglomeraty o t. t. 184—186°; związek krystalizuje dobrze również z benzenu.

0,1960 g subst.: 0,3777 g CO_2 , 0709 g H_2O ;

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_8$ (296). Obl. C. 52,70%, H. 4,05%.

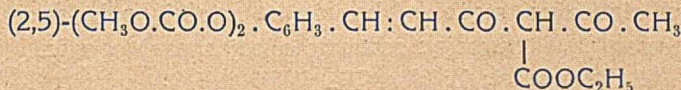
Otr. C. 52,55%, H. 4,02%.

*) Wyciąg z rozprawy doktorskiej, przyjętej w 1927 r. przez Wydz. Matem.-Przyrodniczy Uniw. Warsz.

¹⁾ Z. Physiol. Chem. 52, 375 (1907).

²⁾ l. c.

2. *Ester etylowy kwasu α-(2,5-dwukarbometoksy-cynamoilo)-acetylooctowego.*



Nieodzowny do kondensacji chlorek otrzymany został z karbometoksylowanego kw. pod wpływem działania chlorku tionylu. Krystalizacja chlorku z ligoiny (t. w. 90—110°) wytwarza ugrupowane w konglomeraty białe ligły o t. t. 104—106°. Kondensację chlorku z zawiesiną soli sodowej estru acetylooctowego przeprowadzono w eterowym środowisku; powstały w ten sposób związek po kilkakrotnej krystalizacji z alkoholu przedstawia się w postaci blado-cytrynowo zabarwionych igiełek, ugrupowanych w gwiazdki, o t. t. 95—97°. Substancja rozpuszcza się łatwo w alkoholu i eterze, o wiele trudniej w benzenie; chlorek żelazowy barwi alkoholowy roztwór produktu na kolor ciemno-czerwony.

0,1384 g subst.: 0,2830 g CO₂, 0,0588 g H₂O.

C₁₉H₂₀O₁₀ (408) Obl. C. 55,88%, H. 4,90%.

Otrz. C. 55,76%, H. 4,72%.

3. *2,5-Dwukarbometoksy-cynamoilo-aceton.*



Substancja o wzorze powyższym powstaje zapomocą metody, kilkakrotnie opisywanej w publikacji niniejszej, podczas ogrzewania produktu z wodą w autoklawie. Związek krystalizuje z alkoholu, tworząc jasno-żółte blaszki o t. t. 108—110°.

0,1499 g subst.: 0,3130 g CO₂, 0,0636 g H₂O.

C₁₆H₁₆O₈ (336) Obl. C. 57,14%, H. 4,76%.

Otrz. C. 56,95%, H. 4,71%.

4. *2,5,2'5'-Czterokarbometoksy-dwucynamolito-metan.* (Wzór IV).



Wprowadzenie rodnika kwasowego do cząsteczki związku opisanego pod l. 3 następuje pod wpływem działania roztworu anizolowego chlorku kwasowego na zawiesinę soli sodowej dwuketonu, znajdującej się w tym samym rozpuszczalniku. Powstały przez odpędzenie anizolu z parą wodną produkt surowy, o nazwie podanej w nagłówku, gotujemy z rozc. kw. octowym, co ma na celu odszczepienie rodnika kw. octowego. Wytworzona dzięki temu pochodna dwucynamolometanu ulega oczyszczeniu podczas krystalizacji z alkoholu; powstają zabarwione intensywnie na kolor żółto-pomarańczowy pryzmatyczne igielki o t. t. 194—196°. Związek dość trudno rozpuszcza się w alkoholu, b. trudno w eterze. Alkoholowy roztwór, wykazujący dość silną żółto-zieloną fluores-

cencję, barwi się pod wpływem chlorku żelaza na kolor ciemno-bronzo-
wowy. Kw. siarkowy stężony barwi kryształki substancji na kolor
ciemno-czerwony, wytwarzając roztwór o tej samej barwie.

0,1490 g subst.: 0,3085 g CO₂, 0,0550 g H₂O.

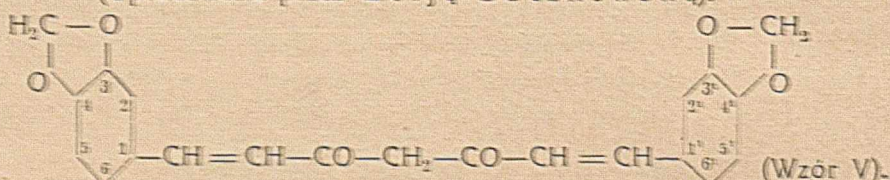
C₂₇H₂₄O₁₄ (572). Obl. C. 56,64%, H. 4,20%.

Otr. C. 56,47%, H. 4,10%.

Próby zmydlenia grup karbometoksylowych nie doprowadziły jeszcze
do otrzymania 2,5,2'5'-czterooksy-dwucynamoilo-metanu w stanie pożą-
danej czystości. Zmydlenie przeprowadzono działaniem 2 n. ługu pota-
sowego na acetonowy roztwór karbometoksyłowej pochodnej badanego
związku; reakcję wykonywano w naczyniu, z którego usunięto powietrze
przez wodór. Osad, powstały przez strącenie kw. mineralnym roztworu
alkalicznego, krystalizowano z mieszaniny metylowego alkoholu z chlo-
roformem. Niewielka ilość rozporządzalnej substancji tworzy konglome-
raty, składające się z pryzmatycznych igiełek. Preparat ten topił się
w 174—176° z rozkładem: związek barwił niezaprawioną bawełnę na ko-
lor jasno-żółty. Analiza wykazała rezultaty, dotyczące węgla o 1% niższe
od teorii. Planowanem jest przygotowanie substancji w takiej ilości,
aby można ją było oczyścić przez kilkakrotną krystalizację.

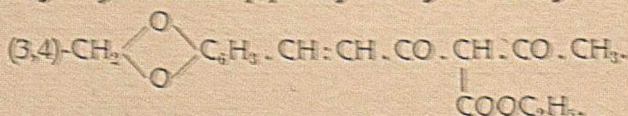
V. Synteza dwumetyleno-3,4,3'4'-czterooksy-dwucynamoilo- metanu *).

(Opracowana przez Zofję Buczkowską).



Kwas piperonyloakrylowy, będący podstawą syntezy, otrzymywano
metodą Knoevenagla¹⁾. Wytworzenie chlorku następuje podczas
ogrzewania na łaźni wodnej, w ciągu półtorej godziny, roztworu kwasu
w benzenie z trójchlorkiem fosforu. Po odsączeniu części mineralnych,
a następnie oddestylowaniu w próżni rozpuszczalnika z niewielkim nad-
miarem trójchlorku fosforu, pozostaje w kolbie chlorek kwasu, produkt
stały, dający się zużytkować do kondensacji bez uprzedniego oczyszczenia.

1. Ester etylowy kwasu α -piperonylo-akryloilo-acetylooctowego.



*) Wyciąg z rozprawy przedstawionej przez p. Dr. Z. Buczkowską w r. 1919
Wydziałowi Filozof. Uniw. Jagiellońskiego.

¹⁾ Posner, J. prakt. Chem. 82, 434 (1910).

Kondensacja chlorku kw. piperonyloakrylowego z solą sodową estru acetylooctowego, przebiegająca w eterze normalnie, wytwarza związek, który krystalizuje z alkoholu w postaci igieł zabarwionych na kolor zielonkavo-żółty, topiący się w 98—100°. Steż. kw. siarkowy rozpuszcza kryształki, wytwarzając płyn o zabarwieniu ceglasto-czerwonym; chlorek żelazowy barwi alkoholowy roztwór związku (wykazujący słabo-zielonkawą fluorescencję) na wiśniowo-brunatny kolor.

0,1202 g subst.: 0,2793 g CO₂, 0,0566 g H₂O.
 C₁₆H₁₆O₆ (304). Obl. C. 63,15% H. 5,26%.
 Otrż. C. 63,37%, H. 5,26%.

2. *Piperonylo-akryloilo-aceton.*



Połączenie to powstaje podczas ogrzewania z wodą w autoklawie związku, opisanego pod l. 1. Produkt reakcji krystalizuje z alkoholu w postaci pryzmatycznych, żółto-zabarwionych igieł o t. t. 123—125°. Steż. kw. siarkowy rozpuszcza kryształki, tworząc roztwór o zabarwieniu czerwono-brunatnym; chlorek żelazowy barwi alkoholowy roztwór związku na kolor brunatny.

0,1356 g subst.: 0,3338 g CO₂, 0,0637 g H₂O.
 C₁₃H₁₂O₄ (232) Obl. C. 67,24%, H. 5,21%.
 Otrż. C. 67,14%, H. 5,24%.

3. *Dwu-(piperonylo-akryloilo)-metan.* (Wzór V).

Do zawiesiny soli sodowej, wytworzonej podczas działania rozdrobnionego sodu metalicznego na anizolowy roztwór dwuketonu opisanego pod l. 2, dodajemy teoretycznie obliczoną ilość chlorku kw. piperonyloakrylowego, poczem doprowadzamy reakcję do końca, ogrzewając mieszaninę w ciągu pewnego czasu na łaźni wodnej. Z mieszaniny usuwamy następnie anizol przez destylację z parą wodną; w kolbie pozostaje wtedy ciemno-czerwona masa produktu kondensacji, którą gotujemy około pół godziny z rozc. kw. octowym (25 cm³ kw. octowego lodowatego i 12 cm³ wody), a to celem odszczepienia rodnika kw. octowego, znajdującego się w wytworzonym dwupodstawionym (α, α)-acetonie. Związek otrzymany w ten sposób krystalizuje z alkoholu, wytwarzając żółto-pomarańczowo zabarwione kuliste skupienia o t. t. 198—200°. Kw. siarkowy steż. barwi kryształki ciemno-czerwono; alkoholowy roztwór związku, posiadający dość silną, zielonkawą fluorescencję, zabarwia się po dodaniu chlorku żelazowego na kolor ciemno-brunatny. Produkt rozpuszcza się w ligroinie b. trudno, w alkoholu trudno, w ace-

tonie łatwo, w benzenie b. łatwo. Alkoholowy roztwór produktu zabarwia bibułę na kolor kanarkowo-żółty; rozczyń kw. borowego wywołuje na tak przygotowanym papierze słabo-ceglaste zabarwienie, nie zmieniające się pod wpływem działania rozc. kw. siarkowego. Ług potasowy usuwa wywołaną przez kw. borowy barwę, przywracając poprzedni żółty kolor. Niezaprawiona bawełna barwi się na kolor kanarkowy.

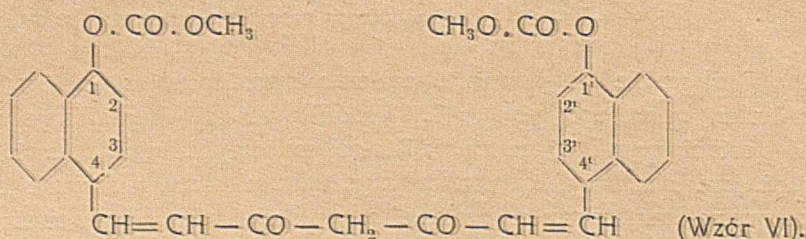
0,1151 g subst.: 0,2916 g CO₂; 0,0461 g H₂O.

C₂₁H₁₆O₆ (364). Obl. C. 69,23%, H. 4,40%.

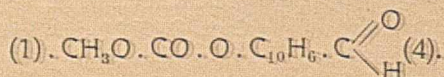
Otrż. C. 69,09%, H. 4,48%.

VI. Synteza dwukarbometoksy-(1,1')-naftolo-(4,4')-akryloilo- metanu*).

(opracowana przez Janinę Frenklównę).



1. Karbometoksy-(1)-naftoloaldehyd (4).



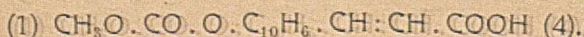
Związek ten, otrzymany z kupnego aldehydu przez wprowadzenie grupy karbometoksylowej metodą E. Fischera¹⁾ tworzy po przekryształowaniu z alkoholu bezbarwne igielki o t. t. 124—126°. Kryształki produktu rozpuszczają się w stężonym kw. siarkowym, wytwarzając żółty roztwór, odznaczający się zielonkawą fluorescencją.

0,2013 g subst.: 0,5023 g CO₂, 0,0777 g H₂O.

C₁₃H₁₀O₄ [230]. Obl. C. 67,83%, H. 4,35%.

Otrż. C. 68,05%, H. 4,29%.

2. Kwas karbometoksy-(1)-naftolo-(4)-akrylowy.

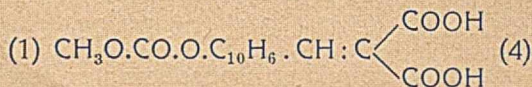


Naprawdę najlepszym sposobem wytwarzania tej substancji było kondensowanie produktu, opisanego pod l. 1 z kw. malonowym, w myśl

*) Wyciąg z rozprawy, przedstawionej przez p. Dr. J. Frenklównę w roku 1925. Wydziałowi Filozoficznemu Uniw. Warsz.

¹⁾ l. c.

metody, opracowanej przez Claisena i Crismera¹⁾; kwas octowy lodowaty użyty był jako środek kondensacyjny. Powstaje w ten sposób produkt pośredni, kw. karbometoksy-(1)-oksy-naftyliдено-(4)-malonowy



Jest to produkt, krystalizujący z chloroformu w postaci słabo-żółto zabarwionych blaszek o t. t. 195° (z rozpadem).

0,1520 g subst.: 0,3392 g CO₂, 0,0506 g H₂O.

C₁₆H₁₂O₇ (316) Obl. C. 60,76%, H. 3,80%.

Otr. C. 60,86%, H. 3,70%.

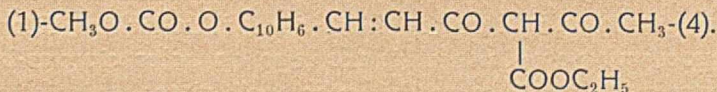
Ogrzewanie tylko co opisanej pochodnej kw. malonowego w ciągu godziny powyżej t. t., w t. 210° — odszczepia od cząsteczki bezwodnik kw. węglowego, dzięki czemu powstaje pochodna kw. akrylowego. Ten ostatni związek, krystalizowany z chloroformu, wytwarza pryzmatyczne igły o t. t. 230—235° (z rozpadem). Kw. siarkowy stęż. rozpuszcza kryształki, wytwarzając żółty roztwór o słabej zielonkawej fluorescencji. Ogrzewanie próbki z roztworem w płomieniu palnika bunzenowskiego zwiększa intensywność fluorescencji, która staje się szmaragdową.

0,1212 g subst.: 0,2932 g CO₂, 0,0475 g H₂O.

C₁₅H₁₂O₅ (272). Obl. C. 66,18%, H. 4,41%.

Otr. C. 65,98%, H. 4,35%.

3. Ester etylowy kwasu α-(karbometoksy-(1)-naftolo-(4)-akryloilo)-acetylooctowego.



Zamiana opisanego pod l. 2 kwasu na chlorek następuje podczas gotowania chloroformowej zawiesiny substancji z chlorkiem tionylu. Po odpędzeniu pod zmniejszonym ciśnieniem jak rozpuszczalnika, tak i nadmiaru środka chlorującego, pozostaje w kolbie stały produkt, który krystalizowany z ligroiny (t. w. 90—110°) — wytwarza substancję w postaci zielonkawo-żółto zabarwionych igielek o t. t. 152—154°. Kondensacja chlorku kwasowego z zawiesiną (w eterze) soli sodowej estru acetylooctowego przebiega normalnie; otrzymany związek krystalizuje z alkoholu w postaci żółtawych, koncentrycznie w gwiazdki ugrupowanych igielek o t. t. 110—112°. Kw. siarkowy stęż. barwi kryształki pomarańczowo-czerwono, powstały roztwór posiada kolor czerwony. Chlorek żelazowy barwi alkoholowy roztwór substancji na czerwono.

¹⁾ Ann. 218, 135 (1883).

0,1522 g subst.: 0,3668 g CO₂, 0,0672 g H₂O.

C₂₁H₂₀O₇ (384). Obl. C. 65,62%, H. 5,21%.

Otrż. C. 65,72%, H. 4,90%.

4. *Karbometoksy-(1)-naftolo-(4)-akryloilo-aceton.*
(1)-CH₃O . CO . O . C₁₀H₆ . CH : CH . CO . CH₂CO . CH₃-(4).

Związek ten, otrzymany zwykłym sposobem. podczas ogrzewania w autoklawie substancji, opisanej pod l. 3, krystalizuje z alkoholu; powstają słabo żółto zabarwione konglomeraty, składające się z igiełek o t. t. 104—106°.

0,1506 g subst.: 0,3825 g CO₂; 0,0668 g H₂O.

C₁₈H₁₆O₅ (312). Obl. C 69,23% H. 5,13%.

Otrż. C. 69,27%, H. 4,95%.

5. *Dwukarbometoksy-(1,1')-naftolo-(4,4')-akryloilometan.* (Wzór VI).

Kondensacja związku, opisanego pod l. 4 z chlorkiem kw. karbometoksy-(1)-naftolo-(4)-akrylowego przebiega naogół normalnie podobnie jak w analogicznych, wyżej wymienionych przypadkach; zwiększenie wydajności produktu reakcji uwarunkowane jest: a) wytwarzaniem soli sodowej połączenia dwuketonowego w anizolu oraz b) rozpuszczaniem chlorku w chloroformie, jako dobrym rozpuszczalnikiem dla tej ostatniej substancji. Przeprowadzone, jak zwykle, gotowanie surowego produktu kondensacji z rozc. kw. octowym doprowadza do wytworzenia osadu, wygotowywanie tegoż z ligroiną rozpuszcza produkt kondensacji, natomiast kw. karbometoksy-(1)-naftolo-(4)-akrylowy do roztworu nie przechodzi. Część rozpuszczalną w ligroinie krystalizujemy kilkakrotnie z alkoholu; powstają żółto-pomarańczowo zabarwione grudki o t. t. 120—124°. Alkoholowy roztwór, wykazujący dość silną żółto-zieloną fluorescencję, barwi się pod wpływem chlorku żelazowego na kolor ciemno-brązowy. Kw. siarkowy stęż. barwi kryształki substancji ciemno-wiśniowo, wytwarzając roztwór o tem samym zabarwieniu.

0,1430 g subst.: 0,3742 g CO₂, 0,0556 g H₂O.

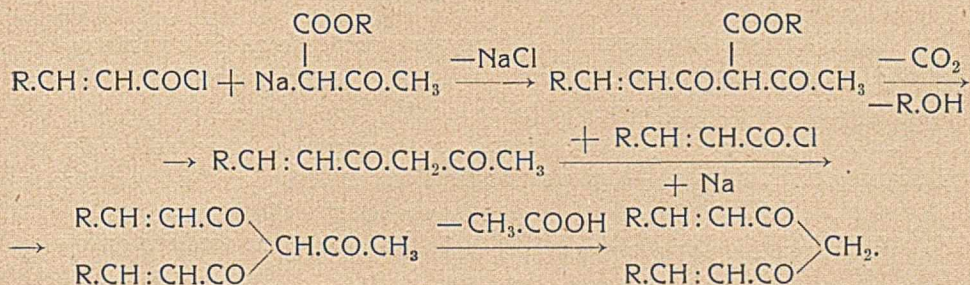
C₃₁H₂₁O₈ (524). Obl. C. 70,99%. H. 4,58%.

Otrż. C. 71,36%, H. 4,32%.

Celem odszczerpienia grup karbometoksyłowych w opisanym powyżej związku poddany on został w acetonowym roztworze działaniu norm. ługu potasowego; reakcja odbywała się w atmosferze wodoru. Z alkalicznego roztworu ulegał strąceniu pod wpływem bezwodnika kw. węglowego, osad ciemno-ceglasto zabarwiony. Produktu tego nie udało się oczyścić przez krystalizację i otrzymać substancję o jednolitym wyglądzie i jednakowych własnościach fizycznych.

Z u s a m m e n f a s s u n g .

In der Fortführung der früher veröffentlichten synthetischen Arbeiten in der Dicinnamoyl-methan Gruppe wurden sechs Synthesen verschiedener, hauptsächlich Oxy-Derivate dieses ungesättigten Diketons — der Muttersubstanz des natürlich vorkommenden Curcumins — ausgeführt. Systematische Bearbeitung dieses Gebietes erfolgt aus folgenden Gründen. Einerseits kann die Feststellung der Eigenschaften der synthetisch erhaltenen, substantiven Farbstoffe, die eventuelle Entdeckung eines solchen Körpers in der Pflanzen-Welt erleichtern. Andererseits wird die ausführlich bearbeitete Dicinnamoyl-methan = Gruppe als geeignetes Gebiet dienen zur experimentellen Prüfung der von St. Kostanecki ausgesprochenen Ansicht [Ber. 43, 2163 (1910)] über die Abhängigkeit des unmittelbaren Anfärbens der Baumwolle von der symmetrischen Lagerung der Chromophore im Molekül des Farbstoffes. Der Weg, welcher zur Synthese des Dicinnamoyl-methans und seiner Derivate führt, kann durch folgende Formeln veranschaulicht werden.



Die in dieser Arbeit beschriebenen Endprodukte der Synthese, ähnlich wie das Dicinnamoyl-methan selbst und seine früher veröffentlichten Oxy-Derivate, färben die Baumwolle direkt; sie erteilen derselben eine mehr oder weniger intensive Färbung, je nach der Anzahl und der Lage der auxochromen (Hydroxyl) Gruppen.

Warschau. Universität.
 Institut für Organische Chemie.
 April 1929.

ST. WEIL, J. LANGIERTÓWNA i A. KASSUR.

Studja nad ureidami bromowanych pochodnych kwasu walerjanowego.

Recherches sur les uréides des acides valérianiques bromés.

(Otrzymano 18.IV.29).

Ureid kwasu α -bromoizowalerjanowego znajduje zastosowanie w leczeniu, jako środek usmierzający i nasenny, estry mentolowy i borneolowy tegoż kwasu używane są jako środki uspakajające.

Jak się zdaje w efekcie farmakologicznym wybitną rolę odgrywa tu obok atomu bromu — grupa izopropylowa. Bowiem α -bromoizobutyrylomocznik

$$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}} \right\} \text{CBrCONHCONH}_2$$
, w którym atom wodoru grupy izo-

propylowej zastąpiony został przez brom, a więc który właściwej grupy izopropylowej nie posiada, nie jest obdarzony własnościami narkotycznymi i uspakajającymi¹⁾. Nie posiada tych własności również — jak dowiódł tego niedawno E. Fourneau — α -bromo-*n*-walerylomocznik $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CHBr} - \text{CO} - \text{NHCONH}_2$ ²⁾.

Jak wiadomo, dłuższy łańcuch alifatyczny rodnika kwasowego w pewnym stopniu potęguje narkotyczne własności amidów i ureidów, obdarzonych własnościami nasennymi. Jednakże w danym przypadku ureid ten własności narkotycznych nie posiada. Posiada je jednak ureid kwasu α -bromoizowalerjanowego. Bowiem działanie narkotyczne naogół potęguje się, gdy łańcuch rodnika kwasu jest rozgałęziony; a w danym przypadku ureid posiada grupę izopropylową, czego ureid normalnego kwasu walerjanowego nie posiada. W danym więc przypadku wyrazem rozga-

¹⁾ A. v. d. Eeckhout, Studien über die hypnotische Wirkung in der Valeriansäuregruppe, Arch. f. exp. Path. u. Pharm. 57, 338 [1907].

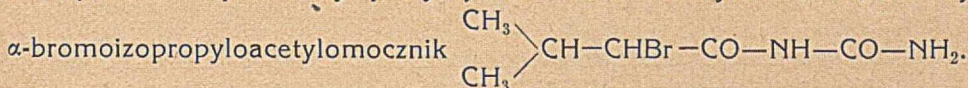
²⁾ E. Fourneau i G. Florence, Bull. de la Soc. Chim. de France [4] 43. 211 [1928].

łączenia łańcucha jest obecność grupy izopropylowej, która — zdaniem v. d. Eeckhouta odgrywa wybitną rolę w efekcie farmakologicznym nasennie działającego ureidu.

Spotęgowanie uspakajających i nasennych własności takich ureidów, których łańcuch rodnika kwasowego jest dłuższy, potwierdza porównanie siły działania wzmiankowanego powyżej α -bromoizobutyrylomocznika (α -bromodwumetyloacetylomocznika), z siłą działania α -bromo-etylometyloacetylomocznika i α -bromo-dwuetyloacetylomocznika. Pierwszy nie posiada własności narkotycznych, drugi—obdarzony jest niemi w nieznanym stopniu, zaś trzeci — znany na rynku pod nazwą „adaliny“ — jest środkiem o wybitnych własnościach uspakajających i słabym środkiem nasennym.

To samo obserwujemy porównując ze sobą siłę narkotycznego działania sulfonalu (dwuetylosulfono-dwumetyloketanu), dwuetylosulfono-etyloketanu (trionalu) i dwuetylosulfono-dwuetyloketanu (tetronalu). Działanie tu wzrasta wraz z ilością grup etylowych¹⁾.

Silniejsze narkotyczne własności od α -bromodwuetyloacetylomocznika posiada wspomniany powyżej α -bromo-izowalerylomocznik, inaczej



Pomimo, że posiada on również rozgałęziony łańcuch, jak α -bromo-metyloetyloacetylomocznik, i tę samą ilość atomów węgla, jednak jego siła działania farmakologicznego jest znacznie większa i większa od bogatszego o jeden atom węgla — α -bromodwuetyloacetylomocznika. Widocznie wolna grupa izopropylowa, jak to podkreślono na wstępie, odgrywa tu niepoślednią rolę.

Ponieważ zaś łańcuch dłuższy naogół potęguje działanie nasenne tego rodzaju związków, i to szczególnie, gdy łańcuch ten jest rozgałęziony, więc nasuwa się przypuszczenie, że pochodna α -bromo-izopropylacetylomocznika, posiadająca przy atomie węgla „ α “ jeszcze grupę metylową lub etylową, będzie własnościami temi obdarzona w stopniu znaczniejszym.

Tego rodzaju pochodne otrzymaliśmy, wychodząc z dwuetylowego estru kwasu malonowego. Ze związku tego otrzymaliśmy najprzód dwuetylowy ester kwasu metylo- lub etylomalonowego²⁾, a następnie zapomocą jodku izopropylowego — dwuetylowy ester kwasu metylo-³⁾ lub

¹⁾ Dotyczy to działania na psie. Na ludziach różnica ta w danym przypadku mniej się uwydatnia. Porówn. W. Morro, Deutsch. mediz. Wochensh. [1894], N. 34 i N. 46; J. v. Mering, Therap. Monatsh. 1896, str. 421.

²⁾ Ann. 204, 134.

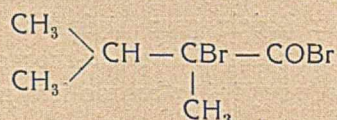
³⁾ Soc. 69, 147.

etylo-izopropylomalonowego¹⁾. Estry te zmydlaliśmy, odszczepialiśmy CO₂²⁾ i bromowaliśmy³⁾. Otrzymanym bromkiem kwasu metylo- lub etylo-izopropyllo-bromooctowego działaliśmy na mocznik, mentol i borneol, otrzymując odpowiednie ureidy i estry.

Otrzymane tą drogą ureidy poddawaliśmy badaniu farmakologicznemu na szczurach i na kocie. Związki te wykazały własności uspokajające, lecz tylko w bardzo słabym stopniu — własności nasenne. Wbrew więc przypuszczeniu wprowadzenie rodnika alkilowego do α -bromo-izopropylloacetylomocznika (α -bromo-izowalerylomocznika), a więc powiększenie łańcucha rodnika kwasowego i dalsze jego rozgałęzienie — w danym przypadku nie potęguje narkotycznych własności tego ureidu.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.

Bromek kwasu α -bromometylo-izopropyllooctowego



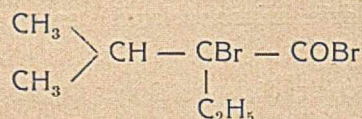
25,0 kwasu metyloizowalerjanowego zmieszano z 2,5 g czerwonego fosforu i do tej mieszaniny wkraplano 75,0 g bromu. Następnie ogrzewano na łaźni wodnej do 90—100° do chwili, póki nie przestały wydzielać się pary bromowodoru. Otrzymany produkt destylowano w próżni i zbierano frakcję, która destylowała pod ciśnieniem 15 mm w temp. 130°. Otrzymano bezbarwny płyn, łatwo się rozkładający, rozpuszczalny w eterze i chloroformie.

Wzięto do analizy 0,1276 g substancji. Otrzymano 0,1295 CO₂ i 0,0456 g H₂O.

Obliczono dla C₆H₁₀OBr₂ — 27,91% C i 3,87% H.

Znaleziono „ — 27,68% C i 3,97% H.

Bromek kwasu α -bromo-etylo-izopropyllooctowego



Do 2,5 g kwasu α -etylo-izopropyllooctowego wkraplano 60 g bromu w obecności 2 g czerwonego fosforu, i ogrzewano dopóki pary bromu nie przestały przechodzić przez chłodnicę t. j. 4 do 5 godzin. Następnie destylowano w próżni. Zbierano frakcję, destylującą w temp. 145° pod

¹⁾ Soc. 77, 91.

²⁾ Soc. 77, 91.

³⁾ Soc. 77, 91.

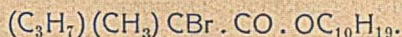
ciśnieniem 20 mm. Otrzymano ciecz bezbarwną. Wydajność bardzo dobra.

Wzięto do analizy 0,1254 g substancji. Otrzymano 0,1413 g CO₂ i 0,0499 g H₂O.

Obliczono dla C₇H₁₂OBr₂ — 30,88% C i 4,41% H.

Znaleziono — 30,73% C i 4,42% H.

Mentolowy ester kwasu α-bromo-metylo-izopropylooctowego



Do 10,0 g świeżo przedestylowanego bromku kwasu α-bromo-metylo-izowalerjanowego dodano 8,0 g czystego mentolu i bez rozpuszczalnika ogrzewano na łaźni olejowej do 80° (temperatura oleju). Wydzielały się pary HBr. Gdy pary te wydzielać się przestały, destylowano pod ciśnieniem 20 mm i zbierano frakcję, przechodzącą w temp. 140° — 180°. Frakcję tę poddano destylacji i pod takimże ciśnieniem zbierano frakcję, destylującą w temp. 173 — 175°.

Otrzymano bezbarwny płyn, na świetle bardzo szybko żółknący; w ciemnym miejscu, chroniony przed wilgocią trzyma się dość długo. Rozpuszcza się w alkoholu, eterze i chloroformie.

Wzięto do analizy 0,2089 g substancji. Otrzymano 0,4404 g CO₂ i 0,1680 g H₂O.

Obliczono dla C₁₀H₂₀O₂Br — 57,66% C i 8,70% H.

Znaleziono — 57,49% C i 8,93% H.

Mentolowy ester kwasu α-bromo-etyloizopropylooctowego



10 g bromku kwasu α-bromo-etylo-izopropylooctowego ogrzewano na łaźni wodnej z obliczoną ilością mentolu, bez rozpuszczalnika, do chwili póki nie przestały wydzielać się pary bromowodoru, t. j. około 3 godzin. Otrzymany produkt destylowano w próżni i zbierano frakcję, destylującą w temp. 161° pod ciśnieniem 11 mm. Otrzymano ciecz bezbarwną, o konsystencji oleju; na świetle zielenieje.

Wzięto do analizy 0,1594 g substancji. Znaleziono 0,3425 g CO₂ i 0,1265 g H₂O.

Obliczono dla C₁₇H₃₁O₂Br — 58,78% C i 8,93% H.

Znaleziono — 58,61% C i 8,81% H.

Borneolowy ester kwasu α-bromo-metylo-izopropylooctowego



Do 10 g świeżo przedestylowanego bromku kwasu α-bromo-metylo-izowalerjanowego dodano 8 g czystego i wysuszonego borneolu, rozpuszczonego w czystym i bezwodnym chloroformie i ogrzewano na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną do chwili, póki nie przestały wydzielać się pary bromowodoru. Po ostudzeniu produkt reakcji umieszczono

w rozdzielaczu i zubożniano słabym roztworem wodnym węglanu sodowego. Po rozdzieleniu obu warstw, wyciąg chloroformowy suszono odwodnionym siarczanem sodowym i oddestylowano chloroform, a pozostałość destylowano w próżni. Pod ciśnieniem 12 mm ciecz wrze i destyluje w 170°. Otrzymano bezbarwny płyn, rozkładający się na powietrzu.

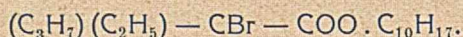
W alkoholu, w eterze i chloroformie rozpuszcza się łatwo.

Wzięto do analizy 0,1516 g substancji. Otrzymano 0,3205 g CO₂ i 0,1145 g H₂O.

Obliczono dla C₁₆H₂₇O₂Br — 58,00% C i 8,15% H.

Znaleziono — 57,65% C i 8,39% H.

Borneolowy ester kwasu α-bromo-etyloizopropyllooctowego



10 g bromku kwasu α-bromo-etylo-izopropyllooctowego ogrzewano na łaźni wodnej bez rozpuszczalnika z odpowiednią ilością borneolu, póki nie przestał wydzielać się bromowodór (5 do 6 godzin). Następnie destylowano w próżni i zbierano frakcję, destylującą w temperaturze 178° pod ciśnieniem 10 mm.

Otrzymano ciecz gęstą, bezbarwną, bardzo łatwo na świetle i na powietrzu ciemniejącą. Analizowano natychmiast po przedestylowaniu.

Wzięto do analizy 0,1515 g substancji. Znaleziono 0,3262 g CO₂ i 0,1154 g H₂O.

Obliczono dla C₁₇H₂₉O₂Br — 59,13% C i 8,40% H.

Znaleziono — 59,24% C i 8,53% H.

Ureid kwasu α-bromo-metylo-izowalerjanowego



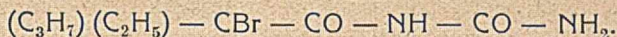
Do 10 g bromku kwasu α-bromo-metylo-izowalerjanowego dodano 3,5 g dobrze wysuszonego i sproszkowanego mocznika i zalano suchym, czystym toluenem; poczem nagrzewano na łaźni glicerynowej pod chłodnicą zwrotną. Początkowo ogrzewano słabo. Mocznik się rozpuścił i wydzielały się pary HBr. Chłodnica zaopatrzona była w rurkę z chlorkiem wapnia. Ogrzewano do chwili póki nie przestały wydzielać się pary bromowodoru. Wówczas kolbę łączono z chłodnicą pochyłą, oddestylowano toluen, a pozostałość rozpuszczono w alkoholu i dodano nieco węgla zwierzęcego i zagotowano. Przesączono i pozostawiono do krystalizacji. Otrzymano białe kryształki, zanieczyszczone mocznikiem. Po przekrystalizowaniu z alkoholu otrzymano białe bezwonne kryształki, topiące się w temperaturze 177° — 179°, rozkładając się.

Wzięto do analizy 0,1202 g substancji. Otrzymano 0,1545 g CO₂ i 0,0635 g H₂O.

Obliczono dla C₇H₁₃O₂N₂Br — 35,44% C i 5,48% H.

Znaleziono — 35,05% C i 5,87% H.

Ureid kwasu α -bromo-etylo-izopropylooctowego



3 g mocznika sproszkowanego, zawieszono w eterze absolutnym i dodano obliczoną ilość bromku kwasu α -bromo-etylo-izopropylooctowego, rozpuszczonego w absolutnym eterze. Mieszaninę tę ogrzewano i eter odpędzono. Na dnie kolby pozostał żółtawo-biały osad, który ekstrahowano toluenem. Po wyekstrahowaniu pozostał w kolbie nierozpuszczony bromek amonowy, natomiast z roztworu toluenu wykryształizowały białe, drobne, jedwabiste igły, topiące się w temp. 197°. Produkt ten zawierał brom.

Wzięto do analizy 0,1140 g substancji. Otrzymano 0,1583 g CO₂ i 0,0655 g H₂O.

Obliczono dla C₈H₁₅O₂N₂Br— 38,24% C i 6,02% H.

Znaleziono — 37,87% C i 6,38% H.

Warszawa.

Dział Chemji Państwowego Zakładu Higieny.

R é s u m é.

Les auteurs ont obtenu les ureides de l'acide α -méthyl-isovalérianique bromé et de l'acide α -méthyl-isovalérianique bromé. Ils n'ont pas pu constater une action narcotique sur des rats et des chats plus forte que celle qu'exerce l'ureide de l'acide isovalérianique bromé.

Ils ont également obtenu les éthers α -méthyl-isovalérianiques bromés et les éthers α -éthyl-isovalérianiques bromés du menthol et du bornéol.

1) *Bromure de l'acide α -méthyl-isovalérianique bromé*: liquide incolore soluble dans l'éther et le chloroforme. Distille à 130° sous une pression de 15 mm.

2) *Bromure de l'acide α -éthyle-isovalérianique bromé*: liquide incolore; distille à 145° sous une pression de 20 mm.

3) *Ether α -méthyl-isovalérianique bromé du menthol*: liquide incolore; se décompose facilement à la lumière; soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme. Distille à 173 — 175° sous une pression de 20 mm.

4) *Ether α -éthyl-isovalérianique bromé du menthol*: liquide incolore; prend une teinte verte à la lumière; distille à 161° sous une pression de 11 mm.

6) *Ether α -méthyl-isovalérianique bromé du bornéol*: liquide incolore, soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme. Se décompose à l'air. Distille à 170° sous une pression de 12 mm.

- 6) *Ether α -éthyl-isovalérianique bromé du bornéol*: liquide incolore, brunit à l'air. Distille à 178° sous une pression de 10 mm.
- 7) *Uréide de l'acide α -méthyl-isovalérianique bromé*: cristaux blancs, solubles dans l'alcool. F. 177° — 179° .
- 8) *Uréide de l'acide α -éthyl-isovalérianique bromé*: cristaux blancs, soyeux. F. 197° .

Varsovie.

Département de Chimie à l'Institut d'Hygiène.

OD REDAKCJI.

ODPOWIEDZIALNOŚĆ ZA TREŚĆ prac ogłaszanych w „Rocznikach Chemji“ ponoszą sami autorzy. Odpowiedzialność za *pisownię i słownictwo* ponosi Redakcja.

PRACE winny być pisane możliwie zwięzłe i treściwie oraz winny zawierać na końcu krótkie streszczenie najważniejszych wyników. Konieczne jest dołączanie do nich *krótkich streszczeń*, nieprzekraczających 1—2 stron druku, w językach obcych: francuskim, angielskim, włoskim, lub niemieckim.

CYTATY należy podawać u dołu stron rękopisu, przyczem winny one zawierać początkową literę imienia oraz nazwisko autora pracy, skrócony tytuł czasopisma (według skrótów opracowanych przez „American Chemical Society“), tom oraz początkową stronę pracy, wreszcie rok wydawnictwa w nawiasie jak np.: R. Roberson J. Chem. Soc. 94, 1241 (1909); A. F. Fourcroy, Ann. Chim. Phys. [1] 21, 189 (1797); I. H. Van't Hoff, Z. Physik. Chem. 16, 411 (1895); O. Wallach, F. L. Pount, B. 28, 2714 (1895).

RĘKOPISY, nadsyłane do redakcji, należy pisać możliwie czytelnie i wyraźnie, najlepiej na maszynie, *po jednej tylko stronie* oddzielnych kartek numerowanych, zaznaczając w nich miejsce na rysunki, np. rys. 3

RYUNKI, możliwie najprostsze, winny być wykonane starannie, czarnym tuszem, na oddzielnych kartkach białego papieru rysunkowego. — ODDZIELNE TABLICE z rysunkami będą dołączane tylko wówczas, gdy autorzy zechcą pokryć koszty ich produkcji.

ODBITEK autorzy otrzymują 50 egzemplarzy bezpłatnie, większą liczbę tylko po pokryciu kosztów druku i papieru.

KOREKTĘ (drugą) prowadzą sami autorzy, przyczem ponoszą oni koszty spowodowane dokonywaniem większych zmian w pierwotnym tekście rękopisu.

RĘKOPISY należy przesyłać pod adresem:

REDAKCJA „ROCZNIKÓW CHEMJI“

DR. A. DORABIAŁSKA

Warszawa, Politechnika, Polna 3.

ANNALES DE CHIMIE. SOMMAIRE.

	Pg.
A. COMPTES RENDUS DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE POLOGNE.	
1. Compte rendu des séances du Conseil d'Administration	XI
2. Compte rendu des séances scientifiques	XIV
B. MÉMOIRES PRÉSENTÉS À LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE :	
32. <i>M. Świdarska, W. Kostanecka et P. Warszawska</i> : L'oxydation des sulfures d'arsenic et de cuivre colloïdaux	411
33. <i>K. Jabłczyński et C. Seidengart</i> : La loi d'équilibre des électrolytes et l'hydratation des ions	418
34. <i>P. Mazák et J. Suszko</i> : Recherches sur les acides oxosulfonique I. Synthèse des quelques dérivés du thiodiazol	431
35. <i>W. Lampe</i> et ses collaborateurs: <i>S. Buczkowska, J. Frenkiel, E. Gliksman-Korngold, M. Tokarska-Kozłowska, R. Nelken et C. Sieradzka</i> : Les synthèses des colorants substantifs dérivés du dicinnamoylméthane	444
36. <i>St. Weil, J. Langiert et A. Kassur</i> : Recherches sur les uréides des acides valérianiques bromés	464