ROCZNIKI CHEMJI

P. 162/28

ORGAN

POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO

REDAKTOROWIE:

PROF. JAN ZAWIDZKI i PROF. W. ŚWIĘTOSŁAWSKI

SEKRETARZ REDAKCJI:

DR. A. DORABIALSKA

ROCZNIK 1928

TOM VIII ZESZYT 6

WARSZAWA 1928

NAKŁADEM POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO

WYDANO Z ZASIŁKU MINISTERSTWA WYZNAŃ RELIGIJNYCH I OŚWIECENIA PUBL.

TREŚĆ:

Str.

A. SPRAWOZDANIA:

1. Sprawozdania z posiedzeń Zarządu Głównego Tow. . . . XIX
2. Sprawozdania z posiedzeń naukowych Tow. XX

B. PRACE:

26. *S. Poznański:* Analiza mieszanin kwasu octowego, alkoholu etylowego, octanu etylu i wody. III. Dokładne oznaczania małych ilości kwasu octowego zapomocą mikromiareczkowania . . . 263
27. *S. Poznański:* Analiza mieszanin kwasu octowego, alkoholu etylowego, octanu etylu i wody. IV. Ogólne uwagi o analizie . . 272
28. *F. Rogoziński:* O oznaczaniu mikrochemicznem wapnia . . 275
29. *J. Turski i J. Daliński:* O pochodnych dwufenylodwufenylenometanu 281
30. *B. Bobrański i E. Sucharda:* Centigramowa analiza elementarna. I. Oznaczenie węgla i wodoru z automatyczną regulacją spalania. II. Oznaczenie azotu 290
31. *A. Musierowicz, † S. Niementowski i Z. Tomasik:* Kondensacje fenylo-1-metylo-3-okso-5-[dwuhydro-4.5-pyrazolu] i [chloro-2″]-fenylo-1-metylo-3-okso-5-[dwuhydro-4.5-pyrazolu] z *o*-aminobenzaldehydem 325
32. *Z. Tomasik:* O [chloro-2′-fenylo]-1-metylo-3-okso-5-[dwuhydro-4.5-pyrazolu] i kilku jego pochodnych 345
33. *F. Adamanis:* O aldolu Heintza i jego otrzymaniu . . . 349
34. *J. Zawadzki. I. Kowalczewski i S. Żeromski:* Studja nad rozkładem siarczanów ziem alkalicznych. IV. 358

OD 1.VI.28 DO DNIA 30.VI.28 NADESŁANO DO REDAKCJI PRACE NASTĘPUJĄCE:

21.VI.28. *E. Gryszkiewicz-Trochimowski i S. F. Sikorski:* Przyczynki do poznania własności optycznych arsenu.
26.VI.28. *A. Chrząszczewska i S. Chwaliński:* O pewnych pochodnych siarczku fenatylu.
27.VI.28. *E. Gryszkiewicz-Trochimowski, M. Buczwiński i J. Kwapiszewski:* Z badań nad związkami arsenoorganicznemi.

Druk zeszytu ukończono dn. 14.VII.28.

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-MECHANICZNYCH METALOWYCH, PRZYRZĄDÓW SZKLANYCH DĘTYCH JAK AREOMETRY, TERMOMETRY I T. P.

NAPRAWA: WAG ANALITYCZNYCH I PRECYZYJNYCH, POLARYMETRÓW, MIKROSKOPÓW I T.P.

II-GI ZJAZD

Chemików Polskich

odbędzie się w Poznaniu w r. 1929.

BLIŻSZE INFORMACJE W SPRAWIE TERMINU, PROGRAMU ZJAZDU ORAZ ZGŁASZANIA REFERATÓW PODANE BĘDĄ DO WIADOMOŚCI PUBLICZNEJ JESIENIĄ R. B.

Przemysłowo-Handlowe
Zakłady Chemiczne

LUDWIK SPIESS i SYN

SP. AKC.

Warszawa, ul. Daniłowiczowska 16

polecają:

PŁYNY MIANOWANE I ODCZYNNIKI,
BARWNIKI DLA BADAŃ MIKROSKOPOWYCH,
ANAESTHOSAL (Aceton-chloroform),
AUROSAN (Tiosiarczan złota),
MESOTOL (Ester etylowo-salicylowy),
NOVARSENOBENZOL (Sól sodowa dwuoksy-dwu-amido-arsenobenzolo-metyleno-sulfoksylatu),
PHOSPHIT (Organiczny związek fosforu),
WSZELKIE ŚRODKI LECZNICZE, OPATRUNKOWE i DEZYNFEKCYJNE,
ZAPRAWĘ PYŁOCHŁONNĄ, POWSTRZYMUJĄCĄ PODNOSZENIE SIĘ KURZU W SALACH WYKŁADOWYCH.

Wyciąg z katalogu wydawnictw
KASY im. MIANOWSKIEGO
w Warszawie, Pałac Staszica.

ADAMCZEWSKI S. Oblicze poetyckie Bartłomieja Zimorowicza 10.—
Bibljografja Geologiczna Polski Nr. 5 (r. 1926) . . . . —.60
DIHM J. Niemcewicz jako polityk i publicysta w dobie Sejmu Czteroletniego . . . . . 6.—
GĄSIOROWSKI S. J. Malarstwo minjaturowe grecko-rzymskie 37.80
GOŁĄB S. Ustawa o prawie autorskiem 10.60
Materjały odnoszące się do działalności Rządu w czasie 15.V.1926 — 31.XII.1927. Sprawozdania Ministrów . . 20.—
MOSZYŃSKI K. Polesie Wschodnie. Materjały etnograficzne z wschodniej części b. powiatu mozyrskiego oraz z powiatu rzeczyckiego . . . . . 18.—
NOAKOWSKI S. Zamki i pałace polskie. Fantazje architektoniczne. 8 rysunków dwubarwnych i 4 pięciobarwne z tekstem polskim lub francuskim . . . . . 12.—
Ochrona Przyrody z. VII 4.50
PAWLIKOWSKI J. Prawo ochrony przyrody 2.80
Poradnik dla Samouków t. VII Botanika, cz. 2-a . . . 15.—
„ „ „ Plan i metoda opracowania. Informacje dla współpracowników nowego wydania Poradnika dla Smouków 1.80
Prace filologiczne. T. XI. . . . . 18.—
„ „ T. XII (Poświęcony jubileuszowi prof. Łosia). 18.—
Prace Zoologiczne. T. VI. z. 3 . . . . . 3.75
Przegląd Filozoficzny. R. XXX z. 2/3 . . . . . 5.—
Przegląd Geograficzny. T. VII z. 3/4 . . . . . 5 —
Roczniki Chemji. T. VII z. 6/7, 8, 9 . . . . . po 2.—
„ „ T. VIII z. 1/2 . . . . . 2.50
SIERPIŃSKI W. Zarys teorji mnogości. Cz. 2. Topologja ogólna 11.25
SMOLEŃSKI K. Co Polska traci skutkiem niedostatecznego uprawiania chemji i technologji chemicznej . . . —.60
SOKOŁOWSKI M. Ochrona przyrody w szkole . . . 1.70
Sprawozdanie Komisji ankietowej. I Budownictwo mieszkaniowe 6.—
„ „ „ II Cegła . . . . . 2.—
„ „ „ III Cement . . . . 3.—
„ „ „ IV Drzewo . . . . 6.—
„ „ „ V Węgiel. . . . . 14.—
„ „ „ VII Młynarstwo . . . 3.—
„ „ „ IX Przemysł Cukrowniczy . 7.—
„ „ „ X Nawozy sztuczne . . 3.—
Sprawozdania Państwowego Instytutu Geologicznego. T. IV z. 1/2 22.—
Szkoły Wyższe Rzeczypospolitej Polskiej. Książka informacyjna ze skorowidzem nazwisk profesorów Wyższych Uczelni 15.—
TROJANOWSKI A. Słownik tkacko-wykończalniczy w 5-iu język. 5.60
Uranja. Czasopismo Miłośników Astronomji. R. VI. N. 4 . 1.60
WASILEWSKI Dr. ALEKSANDER. Prace . . . . . 3.—
WINID W. Kanał Bydgoski. Monografja z licznegmi wykresami i 17-tu tablicami statystycznemi . . . . 20.—
WÓYCICKI Z. Krajobrazy roślinne Polski z. XIII (Puszcza Kampinowska) 13.20

Ekspedycja wydawnictw Kasy czynna jest codziennie od 9-ej do 18-tej. Telefon Sekretarjatu 7-07, telefon Biura Wydawnictw 47-15.
Pracownicy naukowi oraz młodzież akademicka przy zgłoszeniach w Biurach Kasy otrzymują ustępstwo od cen katalogowych.

Sprawozdania z posiedzeń Polskiego Towarzystwa Chemicznego.

I

Sprawozdania z posiedzeń Zarządu Głównego Towarzystwa.

Posiedzenie CXXXI z dn. 10 maja 1928 r. Przewodniczący prof. Zawadzki, obecni członkowie pp.: Dorabialska, Jezierski, Lampe, Pleśniewicz, Płużański, Sommer.

Przyjęto do wiadomości sprawozdanie kasowe za m. kwiecień. Przedyskutowano finansową stronę wyjazdu delegatów na IX Konferencję Chemji Czystej i Stosowanej w Hadze. Wyrażono zgodę na uczestnictwo Lwowskiego Oddziału w Zrzeszeniu Stowarzyszeń Naukowych lwowskich. Postanowiono udzielać bezpłatnie „Roczniki Chemji" Kołu Chemików Słuchaczów Państwowej Szkoły Przemysłowo-Chemicznej w Warszawie.

Na członków nadzwyczajnych zostali przyjęci pp.:

941. Bobrański Bogusław, inż. chem., Lwów, Polit., katedra chemji organ.
942. Bornstein Michał, dyr. fabryki „Żelatyna", Warszawa, Wilcza 57 m. 3.
943. Krakowiecki Stefan, magister filoz., Poznań, ul. Różana 21 I.
944. Rzymkowska Eleonora, abs. chemji, Poznań, ul. Śniadeckich 24.
945. Spychalski Romuald, mag. filoz., Poznań, Małeckiego 16 II.
946. Tomaszewski Janusz, mag. filoz., Poznań, ul. 3-go Maja 2.

Posiedzenie CXXXII z dn. 24 maja 1928 r. Przewodniczący prof. Zawadzki, obecni członkowie pp.: Dorabialska, Jezierski, Koss, Lampe, Leśkiewicz, Pleśniewicz, Sommer, Świętosławski, Zawidzki. Przeznaczono 300 zł. członkom Oddziału Lwowskiego na wyjazd do Pragi Czeskiej na Zjazd Przyrodników i Lekarzy. Przychylono się do wymiany wydawnictw z Akademją Umiejętności Zw. S. R. R.

Posiedzenie CXXXIII z dn. 6 czerwca 1928 r. Przewodniczący prof. Zawadzki, obecni członkowie pp.: Dorabialska, Jezierski, Lampe, Sommer, Szperl, Świętosławski, oraz delegat Zrzeszenia Polskich Gazowników i Wodociągowców inż. Świerczewski i delegat Powszechnego Polskiego Towarzystwa Farmaceutycznego dr. Arndt. Wybrano prof. Zawidzkiego, na członka Komitetu Narodowego Chemji Czystej i Stosowanej, z ramienia Polskiego Związku Towarzystw Chemicznych. Postanowiono dokonać odnowienia lokalu Towarzystwa i zakupić półki do książek.

Na członków nadzwyczajnych zostali przyjęci pp.:

947. Lipszyc Natan, inż. chem., Łódź, Kilińskiego 48 m. 6.
948. Rajcherówna Irena, inż. chem., Łódź, Wólczańska 10.

Lista dodatkowa członków nadzwyczajnych, przyjętych na posiedzeniach Zarządu w dn. 3 i 17 marca 1927 r.

949. Reiss Jerzy, asyst. Uniw. Jagiel, Kraków, Krupnicza 5 II p.
950. Schimmeer Ludwik, mag. farm., Kraków, Lubelska 3 III p.
951. Schmid Jerzy, stud. filoz., Kraków, Św. Teresy 10.
952. Tomasik Roman, absolw. Uniw. Jagiel., Kraków, Topolowa 35.
953. Waszkowski Tadeusz, stud. filoz., Kraków, ul. Wygoda 11, II p.
954. Grünberg Bernard, mag. farm., Kraków, Karmelicka 70.
955. Koczorowska Wanda, absolw, filoz. Uniw. Jagiell., Kraków, Filarecka 21.
956. Kozłowski Tadeusz, inż. chem., Poznań, fabr. „Akwawit".
957. Otwinowski Zdzisław, stud. Polit. Warsz., Warszawa, Hoża 60 m. 4.
958. Sachs Władysław, dr. filoz., inż. chem., Częstochowa, Strażacka 13.
959. Dzięcielewski Stefan, asyst. Uniw. Jagiel., Kraków, Jagiellońska 22.
960. Daliński Juljan, stud. Uniw. Warsz., Warszawa, Dzielna 20 m. 6.
961. Geschwindówna Olga, mag. farm., Kraków, Kochanowskiego 12.
962. Grünwasser Józef, stud. Uniw. Warsz., Warszawa, Świętokrzyska 46 m. 24.

II

Sprawozdania z posiedzeń naukowych Towarzystwa.

Posiedzenie CXLIV z dnia 10 maja 1923 r.

247. Inż. M. Bornstein: „Kontrola graficzna, jako czynnik administracji przemysłowej".

Posiedzenie CXLV z dn. 24 maja 1928 r.

248. Prof. St. Przyłęcki: „O rozpadzie kwasu moczowego".
249. Dr. R. Małachowski: „O kwasie akonitowym".

Posiedzenie CXLVI—XXV Sekcji Pedagogicznej z dn. 25 maja 1928 r.

250. P. S. Pleśniewicz: „Doświadczenia na zależność szybkości reakcji od stężenia".

STEFAN POZNAŃSKI.

Analiza mieszanin kwasu octowego, alkoholu etylowego, octanu etylu i wody. III. Dokładne oznaczanie małych ilości kwasu octowego zapomocą mikromiareczkowania*).

Analyse des mélanges de l'acide acétique, alcool éthylique, éther éthylique de l'acide acétique et l'eau. III. Détermination précise des petites quantités de l'acide acétique par micro-titration.

(Otrzymano 28.II.28).

W pierwszym z artykułów niniejszej serji podana została metoda dokładnego miareczkowania kwasu octowego, przyjęta następnie za podstawę do oznaczania octanu etylu oraz alkoholu etylowego. Ze względu na cel analizy wymienionych w tytule mieszanin konieczne było obniżenie do minimum błędu względnego oznaczeń poszczególnych substancyj. To też, gdy przy oznaczaniu estru i alkoholu, zawartych w znacznej ilości, można było pogodzić się z błędem do 0,2—0,3% względem mieszaniny, dla kwasu octowego, którego zawartość (z wyjątkiem 2 analiz) wahała się od 0,25—1,9%, należało obniżyć go do kilku setnych, względnie kilku tysiącznych procentu. Ponieważ można było korzystać w każdej próbie najwyżej z 0,1—0,2 g mieszaniny, należało oznaczać kwas z dokładnością do setnych części miligrama, a więc trzeba było posługiwać się mikrometodą.

*) Patrz: Rocz. Chemji 8, 152 i 229 (1928).

CZĘŚĆ HISTORYCZNA.

Mikroacydymetrja jest często stosowana, jako metoda raczej czuła, niż dokładna, np. w dziedzinie biochemji. Pracą, w której podawana jest dość znaczna dokładność tego rodzaju oznaczeń, jest artykuł Mylius'a i Foerster'a[1]), którzy oznaczali punkt przejścia z dokładnością do 0,001—0,002 cm^3 0,01 n.-ego roztworu, co przypisują użyciu, jako wskaźnika, eterowego roztworu jodeozyny; jednak, jak sami stwierdzają, nie nadaje się on do oznaczania kwasów słabych. Ogólniejsze natomiast znaczenie posiada opisany przez Pilch'a[2]) przyrząd do mikromiareczkowania, pozwalający wprowadzać roztwory do cieczy miareczkowanej bardzo drobnemi porcjami. Składa się on z 2 biuret po 3 cm^3 z podziałką co 0,02 cm^3 (ocena do 0,001—0,002 cm^3, zwłaszcza przy użyciu lupki), zakończonych poziomemi rurkami, wtopionemi z boków do kuli o objętości około 20 cm^3, zaopatrzonej u góry w długą szyjkę, przez którą wprowadza się substancję miareczkowaną, u dołu zaś w rurkę odpływową; zarówno ostatnia, jak rurki boczne, posiadają szczelne krany — jaknajbliżej wtopienia do kuli ze względu na trudność, a może nawet niemożliwość mieszania cieczy z przyległych do kranów przestrzeń z główną masą cieczy w kuli. Boczne krany służą oczywiście do odmierzania mianowanych roztworów (nawet po 0,001 cm^3), dolny zaś do wylewania cieczy po skończonem miareczkowaniu. Cały przyrząd umocowany jest u góry biuret na desce, którą się poprostu zawiesza na sznurku. Miesza się przez poruszanie całego przyrządu. Używał go Pilch do miareczkowania silnych kwasów, stosując jodeozynę, jako wskaźnik nieczuły na CO_2 (por. wyżej — Mylius i Foerster). W dziełach Pregl'a[3]) i Bolland a[4]) znajdujemy wskazówki co do precyzyjnego mikromiareczkowania z fenoloftaleiną, a więc nawet w zastosowaniu do kwasów słabych. Używając przegotowanej wody destylowanej i miareczkując w małej kolbce 1/45 n.-emi NaOH i HCl, nastawionemi na kilka mg kwasu bursztynowego (odważenie na mikro-wadze) aż do wyraźnego zabarwienia (znikającego w ciągu kilku sekund od CO_2), ma się uzyskiwać przy pośpiesznej pracy dokładność 0,01 cm^3 powyższych roztworów, (odpowiada około 0,01 mg kwasu octowego) t. j. 10—20 razy mniejszą, niż podawana przy użyciu jodeozyny. Dla uniknięcia hydrolizy soli kwasów organicznych zaleca Pregl miareczkować w 50%-owym roztworze

---

[1]) F. Mylius i F. Foerster, Ber. **24**, 1482 (1891).

[2]) F. Pilch, Monatsh. **32**, 21 (1911); por. także w F. Emich'a „Lehrbuch der Mikrochemie" (Wiesbaden 1911) str. 8—10.

[3]) F. Pregl, „Die quantitative organische Mikroanalyse" (I Aufl. Berlin 1917, str. 152; II Aufl. Berlin 1923, str. 175).

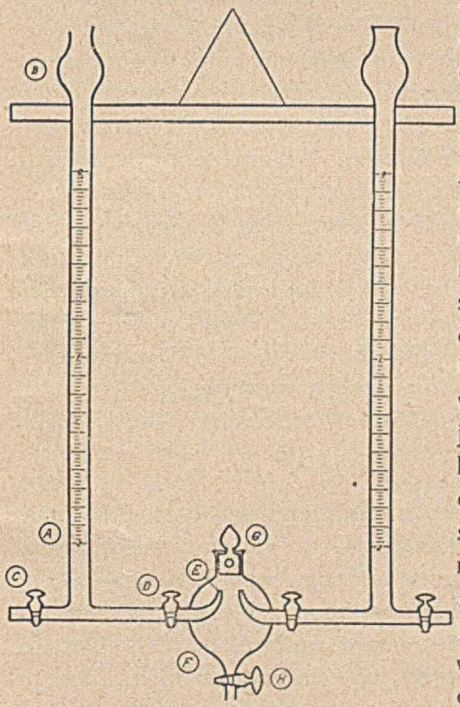
[4]) A. Bolland, „Mikrochemja" (Kraków 1918), str. 222—228.

ściśle obojętnego alkoholu, zaś dla wyeliminowania wpływu CO_2 wprowadzać poprawkę na czas trwania miareczkowania.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.

1. Przyrząd.

Uważając tego rodzaju postępowanie za niedość dokładne, zastosowano do mikro-metody te same zabezpieczenia od CO_2, których używano przy metodzie zwykłej (por. artykuł pierwszy). Oczywista jest więc korzyść miareczkowania w zamkniętej przestrzeni, co przemawia za aparatem Pilch'a, w którym też po wprowadzeniu pewnych modyfikacyj dokonywano oznaczeń kwasu octowego (p. rys. 1). Ze wspomnianych przestrzeni „zastojowych" — boczne usunięto zupełnie przez to, że przedłużono obie rurki poziome wgłąb kuli *F*, przeobrażając je tam w niewielkie zagięte pionowo ku górze łuki, zwężające się ku wylotowi i zakończone poziomo ustawionemi otworami *E* mniej więcej jednomilimetrowej średnicy o kilka mm pod górną częścią ścianki kuli. Dzięki nim wprowadzano do cieczy miareczkowanej tylko tę część roztworu, która spływała z zakończenia *E*, podobnie jak w zwykłych biuretach, lecz z zakończenia zwróconego do góry. Podczas miareczkowania wciąż mieszano dla opłókiwania rureczek, jak również dla zmywania kropelek, zatrzymujących się nad wylotami. Podczas chwilowego zetknięcia się wylotu rurki z miareczkowaną cieczą nie mogła następować dyfuzja do tej cieczy z mianowanego roztworu w stopniu, który mógłby spowodować błąd miareczkowania, gdyż roztwory stosowano zaledwie 0,01 normalne (por. niżej), a więc słabo dyfundujące nawet do czystej wody, otwory zaś bardzo niewielkie; pozatem te może nieco rozcieńczone porcje roztworów z kolei wylewano przy dalszem miareczkowaniu tak, iż mogłoby to ewentualnie dotyczyć tylko końca miareczkowania, a i to w jednakowym mniej więcej stopniu dla obu roztworów prawie jedna-



Rys. 1.

kowego stężenia, co anulowałoby i ten błąd. Istotnie, w wypadku stosunkowo znacznie zwiększonej, bo ciągłej dyfuzji, mianowicie przy wypełnieniu kuli aż do pogrążenia wylotów *E*, wyniki były zgodne z innemi w granicach błędu doświadczenia tak, iż przy analizach nieraz miareczkowano w tych warunkach. Dolną przestrzeń „zastojową" (nad kranem *H*) próbowano usunąć przez wprowadzenie do niej specjalnej zatyczki szklanej, okazało się to jednak niedogodne, wobec czego wypełniano ją przed wprowadzeniem substancji wodą destylowaną (bez CO_2) [1]; ponieważ nawet przy silnem mieszaniu nie dawało się zauważyć przechodzenia zabarwienia z góry, choćby z silnie różowego roztworu, do tej przestrzeni, można więc uważać zawartą w niej ciecz za ściśle obojętną przez cały czas miareczkowania. Szyjka kulki była krótka, zamknięta doszlifowaną zatyczką *(G)* z otworem w szlifie, co pozwala ograniczyć zetknięcie z atmosferą do minimum nawet w chwilach wlewania roztworów do kulki. Napełnianie biuret odbywało się nie wprost zgóry, a zapomocą odgałęzień od wspomnianych już rurek poziomych, odgałęzień również zamykanych kranami *(C)*, a połączonych kauczukiem z rurkami, prowadzącemi z litrowych flaszek. Flaszki te zawierały roztwory zabezpieczone od CO_2 tak samo, jak roztwory 0,1 n.-e; stosowano również ten sam sposób napełniania biuret (por. artykuł pierwszy). Biurety *(A)* miały po 2 cm^3 objętości i były zaopatrzone w podziałkę co 0,02 cm^3, odczytywania zaś można było dokonywać z dokładnością do 0,002 cm^3. (Po kilku minutach poziom ustalał się zupełnie). Miały one (ponad podziałką) kulki paru cm^3 objętości *(B)*, na których osadzano na gumkach rurki z wapnem sodowanem na warstewce waty (roztworów, pozostawionych w biuretach, nie używano do oznaczeń — por. niżej).

2. *Czynności wstępne.*

Przed przygotowaniem roztworów uwalniano flaszki od CO_2 przez przedmuchiwanie strumieniem powietrza bez CO_2 (por. artykuł pierwszy), poczem wlewano do każdej z nich, przedmuchując nadal, około 450 cm^3 wody bez CO_2 i 50 cm^3 roztworu 0,1-normalnego z biurety. Przed napełnianiem biuret również uwalniano je wraz z rurkami od CO_2. Uprzednio biurety dwukrotnie kalibrowano rtęcią, co uważano za bardziej racjonalne przy tak niewielkich objętościach, niż kalibrowanie wodą, ze względu nie na błąd ważenia, lecz na lotność wody; kształt menisku nie odgrywa roli przy *różnicy* odczytań, nadmierność zaś objętości, oznaczonej rtęcią, spowodowana niezwilżaniem przez rtęć, jest proporcjonalna do samej objętości, a więc znosi się przez błąd w oznaczeniu stężeń[2]) roz-

[1]) o jej przygotowaniu — w artykule pierwszym

[2]) Terminologję uzgodniono ze wskazaniami T. Miłobędzkiego. Rocz. Chemji 7, 295 (1927).

tworów, opartem na tychże objętościach (por. niżej). Poprawki na kaliber, dochodzące zaledwie do 0,0015 cm^3, mogłyby zresztą być pomijane ze względu na niezbyt wielką ostrość punktu przejścia (por. niżej). Biurety przed użyciem, jak również co pewien czas później, myto mieszaniną chromową dla uniknięcia pozostawania kropelek, poczem starannie płókano wodą dla usunięcia bodaj śladów kwasu. (Nawet z biuret zupełnie czystych należało ciecz wylewać powoli, by nie pozostawiać kropelek).

Przed każdem miareczkowaniem kulkę przyrządu kilkakrotnie przemywano wodą destylowaną zwykłą i raz wodą destylowaną bez CO_2, przedmuchiwano ją strumieniem powietrza bez CO_2, wprowadzano do niej od paru do kilkunastu cm^3 wody bez CO_2 oraz 2 — 3 krople 0,03%-go roztworu fenoloftaleiny i zamykano ją. Do miareczkowania używano zawartości biurety dopiero po kilkakrotnem kolejnem jej napełnieniu i opróżnieniu, czy to do kulki (przed jej umyciem), czy to zpowrotem do flaszki, co z tego względu było racjonalne, zwłaszcza w stosunku do dalszych napełnień, że przytem również roztwory z połączeń biurety z flaszką mieszano z główną masą roztworu (przez wyciąganie powietrza z flaszki lub dmuchanie poprzez wapno sodowane — do biurety). Osiągano tą drogą pewność, że użyty roztwór był identyczny z pozostałą masą: roztwór, znajdujący się w biurecie, rurce szklanej, a tembardziej kauczukowej, zmienia niewątpliwie znacznie stężenie przy staniu, gdy stałe powolne zmiany stężenia stwierdzano nawet w głównych masach zarówno wody barytowej, jak kwasu solnego. (Przyczyn zmian tych nie ustalono; jedną z nich bywało czasem wypadanie niewielkich ilości $BaCO_3$, choć dawało się nieraz zauważyć i wzmocnienie wody barytowej. Zmiany te nie były złudzeniem, gdyż przekraczały znacznie zgodność jednoczesnych oznaczeń — patrz niżej. Nie przysparzały one trudności, byleby stężenia były oznaczane bezpośrednio przed miareczkowaniem; należało przytem wystrzegać się roztworów, przygotowanych już od miesięcy, zwłaszcza będących na wyczerpaniu). Zawartość biuret, przeznaczoną do miareczkowania, ustalano na podziałce zerowej (uwzględniając ewentualne odchylenie o ułamek podziałki) przez wypuszczenie nadmiaru zpowrotem do flaszki. Podczas miareczkowania oglądano kulkę *F* na białem tle, oświetlając ją, w razie potrzeby, zapomocą zwierciadła, dzięki czemu dawało się uchwycić pierwsze, zaledwie widoczne zaróżowienie w granicach 0,005—0,01 cm^3 0,01 n $Ba(OH)_2$.

3. *Poprawka na „kwasowość wody".*

Rozpoczynano każdorazowo miareczkowanie od oznaczenia poprawki na „kwasowość wody", t. j. objętości wody barytowej, która wywołuje pierwsze zabarwienie w 1 cm^3 wody bez CO_2. W tym celu wprowadza-

no $Ba(OH)_2$ do kilkunastu cm^3 takiej wody w kulce do pierwszego zaróżowienia, poczem mierzono objętość tej cieczy z dokładnością do 1 cm^3 przez wylew z kulki do cylinderka miarowego; poprawkę oznaczano z kilku zgodnych prób równoległych (z dokładnością do paru dziesięciotysiącznych cm^3), wynosiła ona zazwyczaj 0,0015 — 0,0020 cm^3 0,01 n.-ego roztworu $Ba(OH)_2$, co znacznie przewyższa zużycie uzależnione od spółczynnika wodorowego fenoloftaleiny. Zapewne, prócz nieuchwytności na oko zbyt słabego zabarwienia w niezbyt grubej warstwie, wpływały ślady CO_2, czy krzemionki (ze szkła), czy też jakichś innych substancyj kwasowych. W następnych miareczkowaniach, zarówno przy oznaczaniu stężeń, jak i oznaczaniu kwasu octowego w mieszaninie, mierzono każdorazowo całkowitą objętość roztworu (jak wyżej) i odejmowano tę poprawkę. Tym sposobem rugowano błąd, wywołany niejednakową w różnych oznaczeniach objętością roztworu, oznaczając stężenia roztworów jak gdyby względem samych rozpuszczonych substancyj $Ba(OH)_2$ i HCl, bez udziału wody i jej domieszek. Błąd ten, jak to widać z powyższych danych, przekracza czasem błąd niedostatecznej ostrości przejścia, pominięcie jednak zupełne tej poprawki byłoby też w ostateczności dopuszczalne. W żadnym razie nie należy jej wprowadzać na podstawie dawniejszych oznaczeń, tembardziej w innym zapasie wody, gdyż, jak zauważono, „kwasowość" wody podlega dość znacznym wahaniom.

4. *Oznaczanie stężeń roztworów.*

Po oznaczeniu poprawki na „kwasowość wody" porównywano w szeregu prób stężenia $Ba(OH)_2$ i HCl, stosując prawie pełny wylew biuret. (Przy tem porównaniu, jak i przy dalszych miareczkowaniach, uprzednio wprowadzano, jak już zaznaczono, kilka cm^3 wody). Wobec trudności uchwycenia przejścia, użycie kwasu solnego dla zobojętnienia nadmiaru jest prawie zawsze niezbędne. Następnie oznaczano stężenie wody barytowej według kwasu octowego o znanem stężeniu, dzięki czemu: unikano błędu, który mógłby wyniknąć z różnicy stopnia dysocjacji kwasu miareczkowanego i wzorca; uzgadniano stężenie około 0,01-normalnej $Ba(OH)_2$ ze stężeniem około 0,1-normalnej, zapomocą której oznaczano ów „wzorzec" dla mikromiareczkowania; oraz osiągano wymaganą dokładność przy prostej manipulacji i bez użycia mikro-wagi. Odważano mianowicie dokładnie 0,10—0,12 g kwasu octowego lodowatego „Kahlbaum" w zatopionej ampułce (por. pierwszy artykuł), wkładano ampułkę do cylinderka o objętości mniej więcej 20 cm^3, przepuszczano przez cylinderek strumień powietrza bez CO_2, wlewano w tym strumieniu wodę bez CO_2 do cylinderka, ampułkę starannie gnieciono na miazgę (przerwawszy strumień powietrza), jak zwykle—rurką, wprowadzającą powietrze,

rozcieńczony kwas octowy przelewano ostrożnie do kolby miarowej na 100 cm^3, z której również uprzednio usunięto CO_2, poczem, unikając (jak wyżej) CO_2, kilkakrotnie opłukiwano cylinderek, miazgę pyreksową i rurkę do kolby miarowej. Dopełniwszy roztwór w kolbie do kreski, po wymieszaniu używano go do oznaczania stężenia wody barytowej, przygotowując go zawsze tegoż dnia na świeżo, gdyż przy staniu w tak słabym kwasie octowym pojawiają się obfite kolonje drobnoustrojów. Pipetą na 1 cm^3, kilkakrotnie skalibrowaną na wylew wody, świeżo wymytą mieszaniną chromową i przepłókaną najpierw wodą, a później kilkakrotnie kwasem octowym z kolby miarowej, oraz przedmuchaną powietrzem bez CO_2, brano tenże kwas i wlewano do małej ilości wody z fenoloftaleiną w kulce przyrządu, czekając (jak i przy kalibrowaniu pipety) przez 10 sekund na spłynięcie przy zetknięciu pipety z szyjką kulki. Spłókawszy wodą bez CO_2 krople kwasu z szyjki i zamknąwszy kulkę, miareczkowano. Stężenie ustalano z paru prób o mało różniącem się zużyciu wody barytowej.

5. *Oznaczanie kwasu octowego w mieszaninie.*

Po wykonaniu wszystkich powyższych miareczkowań przystępowano do oznaczania kwasu octowego w analizowanej mieszaninie. W tym celu odważano najczęściej tylko po kilka setnych grama jej w pyreksowych ampułkach (tylko w jednej mieszaninie 0,1 — 0,2 g); ampułkę taką gnieciono w cylinderku (jak wyżej) pod jaknajmniejszą ilością wody bez CO_2, poczem zawartość i wodę, której używano do kilkakrotnego opłókiwania, przelewano do kulki przyrządu, zawierającej już parę cm^3 wody bez CO_2 z fenoloftaleiną (należy opłókiwać małemi ilościami wody, by wszystko pomieścić w kulce). Ulatnianie się przytem estru, o czem świadczył zapach, nie ma tu znaczenia. Samo miareczkowanie może być przy tem stężeniu $Ba(OH)_2$ wykonane w temperaturze pokojowej bez obawy zmydlenia estru, jak tego dowiodły ślepe próby z samym estrem; należy w każdym razie wciąż mieszać przy miareczkowaniu i unikać znaczniejszego nadmiaru $Ba(OH)_2$. Powyższą metodą stwierdzono w niektórych już ostatecznie oczyszczonych preparatach octanu etylu (por. pierwszy artykuł) kilka setnych procentu kwasu octowego.

6. *Dokładność metody.*

Co się tyczy średniego błędu doświadczenia, to po odrzuceniu pojedyńczych oznaczeń, silnie odchylających się od innych (a odchylenia takie przy, mikromiareczkowaniu zdarzają się często) wynosił on: dla stosunku stężeń HCl i $Ba(OH)_2$ przeciętnie $\pm$ 1,0% (najwyżej $\pm$ 2,4%), dla stężenia wody barytowej przeciętnie $\pm$ 0,8% (najwyżej $\pm$ 1,4%), dla oznacze-

nia zaś kwasu octowego w mieszaninie przeciętnie ± 1,4% (najwyżej ± 3%) Przy oznaczaniu wiadomych ilości kwasu znaleziono w 4 mieszaninach wyniki średnie nieco nadmierne: o 1,7% — 2,8% (w jednym wypadku + 4,0%), w 1 mieszaninie o 2,4% za niskie. Jeśli wyrazić stwierdzone odchylenia, czy też średni błąd doświadczenia (rozbieżność samych wyników), w procentach ilości mieszaniny, to wynosi to zaledwie 0,02—0,08% (w jednym tylko wypadku + 0,16%) przy zawartości kwasu octowego 3 — 4%, dla mieszaniny zaś zawierającej 0,25% kwasu octowego. ± 0,003%, względnie + 0,007%.

Streszczenie.

Zestawiając prace, dotyczące mikroacydymetrji, stwierdzono, iż przyrząd Pilch'a może służyć za podstawę do opracowania precyzyjnej metody, która dałaby się zastosować i do słabych kwasów. Przyrząd ten ulepszono przez: a) usunięcie przestrzeni, w których mieszanie zachodzi niecałkowicie; b) ograniczenie do minimum połączenia z atmosferą (ze względu na CO_2) roztworów przez przeprowadzenie otworu w szlifie, na którym osadzony jest korek szklany, zamykający szyjkę kulki; c) napełnianie biuret zapomocą specjalnych odgałęzień z kranami w ten sposób, że roztwory nie stykają się z atmosferą.

Zastosowano szereg środków celem zupełnego usunięcia CO_2 i zagwarantowania dokładnej jednolitości roztworów w czasie użycia ich do miareczkowania. Ze względu na różną objętość cieczy w poszczególnych próbach, uwzględniano poprawkę na „kwasowość wody", t. j. ilość 0,01 n. wody barytowej, potrzebną do wywołania najsłabszego zabarwienia fenoloftaleiny w 1 cm^3 wody bez CO_2. Stężenie około 0,01 n $Ba(OH)_2$ oznaczano według kwasu octowego, otrzymanego przez odważenie na zwykłej wadze analitycznej kwasu lodowatego i rozcieńczenie do znanej objętości. Stężenie około 0,01 n HCl oznaczano zkolei według tej wody barytowej. Odczytywano z dokładnością do 0,002 cm^3. Ampułki z mieszaninami octanu etylu, alkoholu etylowego i wody, zawierającemi domieszkę kwasu octowego, tłuczono w naczyniu z wodą bez CO_2; roztwór wlewano do kulki przyrządu i miareczkowano.

Średni błąd jakichkolwiek równoległych oznaczeń wynosił około ± 1%; odchylenia od rzeczywistej zawartości kwasu w mieszaninach o znanym składzie wynosiły 2—3% tejże. Wszelkie powyższe odchylenia w stosunku do ilości mieszaniny wynosiły zaledwie 0,003 — 0,1%, zależnie od zawartości kwasu.

Zakład Chemji Fizycznej
Uniwersytetu Warszawskiego.

Summary.

The Pilch apparatus for micro titration was modified as follows. Dead spaces were eliminated. Contamination from carbon dioxide during micro titration was avoided, by fitting the neck of the sphere with a ground in stopper with a small air channel. The burets were filled through side tubes (connected with the solutions, which were stored in bottles protected with soda lime tubes.)

Carbon dioxide free distilled water was used in making up the standard solutions. Before titration the sphere of the apparatus was filled with carbon dioxide free air. Titrations were always begun by determining the correction for the acidity of the water, that is, the smallest amount of 0.01 N barium hydroxide solution which would produce a very pale pink color in 1 cc. of carbon dioxide free water. This correction eliminates any error which might result from a difference in volumes of the solutions used in analyses.

The 0.01 N barium hydroxide solution was compared with a determinate solution of acetic acid (approximately 0.1 g of chemically pure glacial acetic acid was weighed out and diluted to 100 cc. in a measuring flask). The necessary accuracy was obtained without a micro balance. A solution of hydrochloric acid was used as a run-back and was standardized against the barium hydroxide. The burets were read to 0.002 cc. For the determination of acetic acid in unknown mixtures, several hundredths of a gram of the unknown was weighed in a glass bulb. The bulb was then broken in carbon dioxide free water and the solution and washings were poured into the titrating sphere.

The mean oft he average deviation of all series of parallel titrations was $\pm$ 1%. When known quantities of acid were determined the errors, in proportion to acid content, were 2—3%. These errors, and also deviations from the mean values, in proportion to the quantity of mixture, were equal to 0.003—0.1%.

Laboratory of Physical Chemistry,
University of Warsaw.

STEFAN POZNAŃSKI.

Analiza mieszanin kwasu octowego, alkoholu etylowego, octanu etylu i wody. IV. Ogólne uwagi o analizie *).

Analyse des mélanges de l'acide acétique, alcool éthylique, éther éthylique de l'acide acétique et l'eau. IV. Remarques générales sur l'analyse.

(Otrzymano 28.II.28)

W trzech ogłoszonych poprzednio artykułach podane zostały metody dokładnego oznaczania kwasu octowego, alkoholu etylowego i octanu etylu w mieszaninach tych 3 substancyj wraz z wodą, przydatne również wtedy, gdy ester zawarty jest w znacznie większej ilości, niż alkohol, a kwas stanowi względnie nieznaczną domieszkę. Badane mieszaniny były dalekie od stanu równowagi, mogły więc ulegać zmianie składu w trakcie wykonania analizy. Mimo to, tylko oznaczenia kwasu (przez mikromiareczkowanie — por. artykuł trzeci) należało dokonywać niezwłocznie. Istotnie, zawartość estru obliczano z wyników zmydlania przy uwzględnieniu wyników miareczkowania kwasu; ponieważ ogólna ilość *moli* estru i kwasu w użytej próbie mieszaniny nie mogła ulec zmianie, więc na podstawie pierwotnej zawartości kwasu znajdowano z pewnością pierwotną ilość estru. To samo należy powiedzieć o oznaczaniu alkoholu: zmiana ilości jego naskutek estryfikacji lub hydrolizy estru, wywołująca odpowiednią zmianę w zużyciu bezwodnika octowego (por. artykuł drugi), związana jest ze ściśle równoważną zmianą zawartości kwasu octowego; i tu więc przy uwzględnieniu pierwotnej ilości kwasu otrzymuje się pierwotną ilość alkoholu.

*) Patrz: Rocz. Chemji 8, 152, 229 i 263 (1928).

Zawartość wody obliczano z różnicy, błąd więc w oznaczeniu jej w stosunku do mieszaniny równy jest sumie algebraicznej błędów oznaczeń estru i alkoholu w tymże stosunku, wziętej z przeciwnym znakiem (błąd w oznaczeniu kwasu jest nieznaczny w stosunku do ilości mieszaniny). Z tego względu należy brać pod uwagę, jako wskazówkę co do rozmiarów możliwego błędu, średni błąd oznaczeń alkoholu względem ilości mieszaniny; wynosi on stale 0,2—0,3%, z wyjątkiem wypadku najmniejszej zawartości alkoholu, kiedy znaleziono 0,08%. Wraz z mniejszym zapewne błędem estru, w razie *sumowania* się obu błędów, stanowiłoby to do 0,5% mieszaniny. W najniepomyślniejszym z wypadków, do których należało stosować podane metody — przy 6,7% wody tylko — stanowiło to względny błąd kilkuprocentowy. Oczywista, błąd względny w mieszaninach o mniejszej zawartości wody byłby odpowiednio większy.

Dla zupełnego upewnienia się co do dokładności wyników, osiąganych opisanemi metodami, wykonano pełną analizę mieszaniny o znanej zawartości wszystkich 4 składników.

Wyniki byłyby następujące:

	% kwasu	% alkoholu	% estru	% wody
odważono	0,253	9,74	81,61	8,40
oznaczono	0,260	9,69	82,00	8,05

Zaznaczyć należy, że w powyższem zestawieniu nie uwzględniono jednego z 3 oznaczeń octanu etylu, jako zbyt odbiegającego od 2 pozostałych; oznaczenie to wyrównałoby wyjątkowo znaczny błąd w zawartości estru. Natomiast przy stosowanem postępowaniu wynik może uchodzić naogół za przeciętny.

Streszczenie.

Ze względu na to, iż analizowane mieszaniny nie znajdowały się w stanie równowagi chemicznej, należało oznaczać zawartość kwasu octowego niezwłocznie. Oznaczenia octanu etylu i alkoholu mogły być dokonywane w dowolnym czasie. Oznaczenia wody z różnicy były obciążone błędem do mniej więcej 0,5% mieszaniny. Próbna pełna analiza mieszaniny o znanym składzie potwierdziła znaczną dokładność stosowanych metod.

W zakończeniu pragnąłbym wyrazić Panu Profesorowi Dr. Wojciechowi Świętosławskiemu najgorętsze podziękowanie za inicjatywę do powyższych badań, oraz za wysoce życzliwe poparcie przy ich wykonaniu.

Zakład Chemji Fizycznej
Uniwersytetu Warszawskiego.

Summary.

The mixtures analyzed were not in equilibrium and some changes in composition during analysis could therefore occur. Such changes, however, would produce no error in the process as long as the free acetic acid was determined immediately.

The content of water was found by difference. The maximum error would be approximately 0.5% of the mixture. The processes were applied successfully to the analysis of mixtures of all four ingredients.

Laboratory of Physical Chemistry,
University of Warsaw.

F. ROGOZIŃSKI.

O oznaczaniu mikrochemicznem wapnia.

Sur le dosage microchimique du calcium.

(Otrzymano 14.V.28).

Z pomiędzy dziesiątka sposobów, któremi rozporządza analiza chemiczna celem oznaczania wapnia, jeden tylko dotychczas, jak się zdaje, został przystosowany do warunków badania mikrochemicznego. Jest to metoda polegająca na strącaniu wapnia w badanym roztworze pod postacią szczawianu. Liczni badacze zajmowali się opracowaniem szczegółowem tej metody, wprowadzając do niej rozmaitego rodzaju modyfikacje.

Jedni z nich, jak Lieb i Loewi[1]) zrazu, a Häusler[2]) następnie, ważyli poprostu uzyskany osad, wysuszywszy go uprzednio w temperaturze 100—110°. Taki sposób postępowania nasuwać musi poważne zastrzeżenia. W istocie, strącony szczawian wapniowy porywać może przez adsorbcję ciała obce, które w ten sposób powiększyćby musiały jego wagę. Inni badacze starali się uniknąć tej trudności w ten sposób, iż rozpuszczali strącony szczawian w kwasie mineralnym i miareczkowali go rozcieńczonym roztworem nadmanganianu potasowego. W zasadzie, metoda ta jest bez zarzutu; została ona przedstawiona szczegółowo w pracach de Waarda[3]), Kramera i Tisdalla[4]), Kramera i Howlanda[5]), Halversona i Bergeima[6]), Alporta[7]). Ponieważ 1 cm^3 centinormalnego nadmanganianu odpowiada 0,2 mg wapnia, można uzyskać w miareczkowaniu dokładność zupełnie zadowalającą.

---

[1]) H. Lieb i O. Loevi. Pflüger's Arch., **173**, 152, (1918).
[2]) H. Häusler. Zeitschr. anal. Chem., **64**, 371, (1924).
[3]) D. J. de Waard. Biochem. Zeitschr. **97**, 186, (1919).
[4]) B. Kramer i F. F. Tisdall. Journ. biol. Chem., **47**, 475, (1921).
[5]) B. Kramer i J. Howland. Journ. biol. Chem. **43**, 35, (1920).
[6]) J. O. Halverson i O. Bergeim. Journ. biol. Chem. **32**, 159, (1917).
[7]) A. C. Alport. Biochem. Journ. **18**, 455, (1924).

Ten sposób postępowania nastręcza jednak także pewne niedogodności. Strącony osad szczawianu wapniowego trzeba przed rozpuszczeniem przemyć wodą, aby usunąć nadmiar szczawianu amonowego; wiadomo jednak, że szczawian wapniowy nie jest całkowicie nierozpuszczalny w wodzie czystej, przemywanie może więc obniżyć wynik analizy. Z drugiej strony, w obecności magnezu, osad może porwać zmienną zależnie od okoliczności ilość szczawianu magnezowego, jak to wykazali Lemarchand [1]), oraz Fabre i Detrois [2]); wreszcie, według Hirtha i Klotza [3]), wobec substancyj organicznych np. w surowicy krwi, osad może ulec zanieczyszczeniu przez te substancje. W obu ostatnich przypadkach wynik analizy ulegnie zatem podwyższeniu.

Samo już miareczkowanie centinormalnym nadmanganianem nasuwa pewne trudności. Roztwór rozcieńczony łatwo się rozkłada i trzeba go często przyrządzać na nowo; nie łatwo też ustalić dokładnie moment pojawienia się zabarwienia różowego, czynnik osobisty zdaje się wchodzić tu w grę. Nic więc dziwnego, że niektórzy badacze próbowali zastąpić oznaczenie manganimetryczne przez oznaczenie acidimetryczne, znacznie dogodniejsze w tym przypadku.

W tym celu Hirth [4]) zamienia oddzielony szczawian na tlenek wapniowy, który rozpuszcza w znanej ilości rozcieńczonego kwasu i miareczkuje następnie nadmiar kwasu niezwiązanego. Trevan i Bainbridge [5]) postępują według tej samej zasady, zamieniając zrazu szczawian wapniowy na węglan.

Wszystkie opisane sposoby postępowania wymagają, jak widać, wiele czasu i zabiegów; nie ustaliła się dotychczas zgoda między rozmaitemi poglądami na ich przydatność.

Podjęliśmy próbę oznaczania mikrochemicznego wapnia w sposób odmienny, strącając ten pierwiastek z roztworu jego soli pod postacią siarczanu, przez współczesne działanie kwasu siarkowego i alkoholu.

Ta metoda, wprowadzona w swoim czasie do analizy chemicznej przez Freseniusa, należy, według niedawnych badań Congdona, Eddy'ego i Milligan'a [6]), do najlepszych i najdokładniejszych. Przystosowanie jej do warunków pracy mikrochemicznej wymagało wprowadzenia nielicznych tylko i drobnych modyfikacyj.

Oznaczenia nasze wykonywamy w praktyce w następujący sposób: próbki badanej cieczy, o objętości 1—2 cm^3, odmierza się przy pomocy

[1]) M. Lemarchand. C. r. Ac. Sc. **180**, 745, (1925).
[2]) R. Fabre i Detrois. C. r. Soc. Biol.., **91**, 1127, (1924).
[3]) A. Hirth i A. Klotz. C. r. Soc. Biol. **88**, 1153, **89**, 49, (1923).
[4]) A. Hirth. C. r. Soc. Biol. **88**, 458, (1923).
[5]) J. W. Trevan i H. W. Bainbridge. Biochem. Journ. **20**, 423, (1926).
[6]) I. A. Congdon. W. P. Eddy i E. S. Milligan. Chem. News, **128**, 244, (1924).

dokładnej biurety do szerokich, krótkich probówek (długości 10 cm, średnicy wewnętrznej 2,5 cm, pojemności około 45 cm^3); używamy w tym celu rurek od centryfugi. Rurki muszą oczywiście być zupełnie czyste. Myje się je zrazu gorącym roztworem dwuchromianu potasowego w kwasie siarkowym, wymywa dokładnie wodą, opłókuje wodą destylowaną, wreszcie daje im się obeschnąć w miejscu zabezpieczonem przed kurzem. Do roztworu soli wapniowej dodaje się 1 cm^3 kwasu siarkowego o c. g. 1,35, poczem strąca się natychmiast mieszaninę czterema objętościami 96% alkoholu. W cieczy pojawia się szybko silne zmętnienie. Rurki przykrywa się płytkami szklanemi i pozostawia w spoczynku w zwykłej temperaturze na 12—24 godzin. Po upływie tego czasu można się przekonać przez badanie mikroskopowe, iż wapń wypadł z roztworu pod postacią typowych kryształów gipsu. Oddzielenie osadu odbywa się przy pomocy rurki do sączenia podanej przez Pregla[1]), ze ścisłem zachowaniem wszystkich zalecanych przez tego badacza ostrożności. Ściąga się zrazu przy pomocy małego lewarka ciecz stojącą nad osadem, pod koniec wprowadza się do rurki sam osad krystaliczny. Na zakończenie przemywa się trzykrotnie przy pomocy tryskawki rurkę, w której dokonano strącenia, niewielką ilością 70% alkoholu. Takie przemycie zwykle wystarcza; gdyby przypadkiem cząstki osadu przywarły do ścian rurki należałoby je oddzielić małem, sztywnem piórkiem. Po całkowitem przesączeniu rozcieńczonego alkoholu oddziela się lewarek i napełnia raz jeden rurkę do sączenia alkoholem 96%. Po ukończeniu sączenia przystępuje się do suszenia osadu. W tym celu rurkę do sączenia, zaopatrzoną w filtr z waty, przez który przechodzi wchodzące do niej powietrze, łączy się z pompą wodną i umieszcza w bloku metalowym Pregla, ogrzanym do 100°. Temperatura nie powinna w żadnym razie przekraczać 105°. Rurkę suszy się przez pięć minut, przeciągając przez nią w tym czasie żywy strumień przesączonego powietrza. Wyniki podane poniżej zdają się wskazywać, że w tych warunkach nie należy obawiać się częściowej utraty wody przez gips. Po ukończonem suszeniu rurkę wyciera się starannie według przepisu wilgotną flanelą i zamszą, poczem waży się ją po upływie conajmniej piętnastu minut na wadze Kuhlmanna lub Longue'a.

Posługując się na zmianę dwu rurkami do sączenia można w powyższy sposób wykonać bez trudności dwa oznaczenia wapnia w ciągu godziny.

Można użyć tej samej rurki do całego szeregu oznaczeń. Sączenie staje się utrudnione dopiero wtedy, gdy ilość zebranego w rurce osadu przekroczy 30 lub 40 mg. Wtedy dopiero należy rozpuścić osad przez kilkakrotne przemycie rurki gorącym stężonym kwasem siarkowym. Wy-

[1]) F. Pregl. La Micro-Analyse organique quantitative, Paris, 1923.

mywa się ją następnie wodą, alkoholem i suszy w bloku; rurka jest wtedy gotowa do następnej serji oznaczeń; jej tara nie ulega przytem prawie żadnej zmianie.

Postępując w powyżej opisany sposób oddziela się więc i oznacza wapń pod postacią gipsu wodnego, $CaSO_4.2H_2O$, o ciężarze cząsteczkowym 172.22.

Celem uzasadnienia naszego sposobu postępowania podajemy poniżej dla przykładu wyniki kilku rozbiorów.

Przyrządzono roztwór podstawowy chlorku wapniowego czystego obojętnego (Merck) i poddano go zrazu analizie makrochemicznej. Oznaczono wapń w dwu próbkach po 50 cm³, według metody klasycznej (Treadwell [1]), strącając go pod postacią szczawianu; osad, wyżarzony na dmuchawce, ważono jako tlenek wapnia. Znaleziono:

0.0385 g CaO; 0.0384 g CaO; przeciętnie 0.03845 g CaO = 0.02749 g Ca, czyli, w 1 cm³, 0.5498 mg Ca.

W dwu dalszych próbkach tego samego roztworu oznaczono wapń metodą manganimetryczną. Znaleziono:

0.027584 g Ca; 0.027584 g Ca; przeciętnie 0.027584 g Ca, czyli w 1 cm³, 0.5517 mg Ca.

Roztwór badany zawierał więc przeciętnie 0.5508 mg Ca w jednym centymetrze sześciennym.

Cztery próbki roztworu po 2 cm³ zostały poddane analizie mikrochemicznej w powyżej opisany sposób; użyto do strącenia 1 cm³ kwasu siarkowego i 12 cm³ alkoholu. Uzyskano wynik następujący:

4.740 mg; 4.755 mg; 4,705 mg 4.728 mg gipsu; przeciętnie 4.732 mg = 1.1026 mg Ca, czyli, w 1 cm³, 0.5513 mg Ca

Dokonano dalej oznaczenia wapnia w czterech próbkach roztworu po 1 cm³, strącając je 1 cm³ kwasu siarkowego i 8 cm³ alkoholu. Uzyskano:

2.324 mg; 2,358 mg; 2.398 mg; 2.310 mg gipsu; przeciętnie 2.348 mg = 0.5471 mg Ca.

Poddano wreszcie rozbiorowi cztery próbki po 0.5 cm³ roztworu podstawowego, strącając 1 cm³ kwasu siarkowego i 6 cm³ alkoholu. Znaleziono:

1,183 mg; 1.202 mg; 1,160 mg; 1.160 mg gipsu; przeciętnie 1.176 mg = 0.2743 mg Ca, czyli, w 1 cm³, 0.5486 mg Ca.

Podjęto w w dalszym ciągu rozbiór soli wapniowej o składzie dokładnie ustalonym; użyto w tym celu fosforanu dwuwapniowego ($CaHPO_4.2H_2O$, o ciężarze cząsteczkowym 172.2, Kahlbaum, „zur Analyse"). 0.5 g tej soli rozpuszczono w wodzie, zakwaszonej 10 cm³ kwasu solnego 10%, roztwór dopełniono wodą w kolbie miarowej do 250 cm³. W próbkach po 1 cm³ powyższego roztworu znaleziono:

2.005 mg; 1.990 mg; 1.160 mg; 1.995 mg. 2.005 mg gipsu: przeciętnie 1.999 mg = = 0.4658 mg Ca.

Teorja: 23.30% Ca; znaleziono 23.29% Ca; różnica — 0.01%.

Do trzech próbek po 1 cm³ roztworu fosforanu dodano po 0.5 cm³ kwasu solnego 10%.. Strącano próbki 1 cm³ kwasu siarkowego i 10 cm³ alkoholu. Uzyskano:

1.975 mg; 1.980 mg; 2.035 mg gipsu; przeciętnie 1.997 mg = 0.4653 mg Ca.

Teorja 23.30% Ca; znaleziono 23.26% Ca; różnica—0.04%.

---

[1]) F. P. Treadwell. Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie. 2, 61, (1911).

Kwas solny w umiarkowanym nadmiarze nie zdaje się zatem wpływać szkodliwie na ścisłość oznaczenia.

Aby się wreszcie przekonać, czy obecność magnezu w roztworze wywiera wpływ na wyniki uzyskiwane zapomocą naszego sposobu postępowania, przyrządziliśmy 10% roztwór siarczanu magnezowego ($MgSO_4.7H_2O$, Kahlbaum, „zur Analyse"). W roztworze tym oznaczono magnez w dwu próbkach po 5 cm³ metodą Schmitza (strącanie we wrzącym roztworze, sączenie przez tygiel Neubauera—Goocha. Znaleziono:

0.2255 $Mg_2P_2O_7$ = 0.04933 g Mg
0.2257 $Mg_2P_2O_7$ = 0,04938 g Mg } przeciętnie 0.04936 g Mg.
czyli, w 1 cm³, 9.87 mg Mg.

Część powyższego roztworu rozcieńczono dziesięciokrotnie, aby otrzymać 1% roztwór siarczanu magnezowego; zgodnie z powyższem zawierał on w 1 cm³ 0.987 mg Mg.

Oznaczono zrazu wapń w czterech próbkach, złożonych z 1 cm³ roztworu fosforanu + 1 cm³ roztworu siarczanu magnezowego 1%. Znaleziono:

2.000 mg; 1.960 mg; 2.020 mg; 1.990 mg gipsu; przeciętnie 1.991 mg=0.4639 mg Ca

Teorja 23.30% Ca; znaleziono 23.19% Ca; różnica — 0.11%.

W tym wypadku badany roztwór zawierał 0.4661 mg Ca i 0.987 mg Mg, czyli około 3.5 Mg na 1 Ca. W obecności tego umiarkowanego nadmiaru magnezu analiza dała wynik rzetelny.

Wykonano następnie to samo oznaczenie w czterech próbkach, złożonych z 1 cm³ roztworu fosforanu + 1 cm³ roztworu siarczanu magnezowego 10%. Rezultat oznaczenia był następujący:

2.140 mg; 2.120 mg; 2.110 mg; 2.105 mg gipsu; przeciętnie 2.119 mg=0,4938 mg Ca

Teorja 23.30% Ca; znaleziono 24.69% Ca; różnica + 1.39%.

Jak widać, ilość magnezu porwanego przez osad nie była zbyt znaczna nawet w obecności bardzo poważnego nadmiaru tego pierwiastka (około 35 Mg na 1 Ca).

Doświadczenia, mające na celu zastosowanie naszego sposobu postępowania do oddzielania wapnia od magnezu oraz do oznaczania wapnia w cieczach i tkankach organicznych, są obecnie w toku i zastrzegamy sobie ich ogłoszenie w niedługim czasie.

Wnioski.

1. W próbkach soli wapniowych, zawierających 0,27 mg do 1,10 mg wapnia, udaje się oznaczyć ten pierwiastek z dokładnością zupełnie zadowalającą, strącając go z roztworu przez kwas siarkowy i alkohol, oraz ważąc pod postacią wodnego gipsu.

2. Umiarkowany nadmiar kwasu solnego oraz soli magnezowych nie zdaje się wpływać ujemnie na ścisłość oznaczenia. Sole magnezowe w bardzo wielkim nadmiarze wywierają wpływ ujemny stosunkowo niezbyt znaczny.

Kraków, Uniwersytet Jagielloński.
Zakład Fizjologji i nauki żywienia zwierząt.

Résumé.

1. En précipitant le calcium dans les solutions de ses sels par l'acide sulfurique et l'alcool et en le pesant sous forme de gypse hydrique, on parvient à doser cet élement dans des prises de substance contenant de 0,27 mg à 1,10 mg de calcium avec une précision très satisfaisante.

2. Un excès modéré d'acide chlorhydrique et de sels de magnésium ne semble pas nuire à la précision du dosage. Les sels de magnésium en excès très important n'exercent qu'une influence relativement peu nuisible.

Laboratoire de Physiologie animale
de l'Université de Cracovie.

JÓZEF TURSKI I JULJAN DALIŃSKI.

O pochodnych dwufenylodwufenylenometanu.

Sur les dérivés de diphényldiphénylèneméthane.

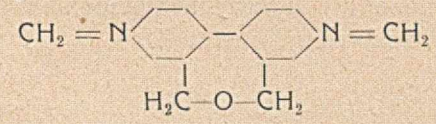
(Otrzymano 20.IV.28).

W Zakładzie Wielkiego Przemysłu Organicznego i Farbiarstwa Politechniki Warszawskiej została znaleziona i opracowana nowa zasada, otrzymywana przez kondensację benzydyny z formaldehydem. Zainteresowaliśmy się możliwością zastosowania powyższej zasady, jako produktu przejściowego do otrzymywania barwników.

Produkty kondensacji amin z formaldehydem w obojętnem środowisku nazywają się zasadami Schiffa. Literatura o zasadach Schiffa z aniliny i o dalszem otrzymywaniu z nich barwników jest obszerna, natomiast o zasadach Schiffa z benzydyny przedstawia się niedostatecznie. Zasady Schiffa należą do grupy związków, względem których chemik zachowuje pewną ostrożność, czy to z powodu zdolności do tworzenia rozmaitych produktów osmolenia, czy to z powodu komplikacyj, jakie zachodzą podczas kondensacji.

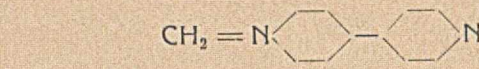
W literaturze spotykamy kondensację benzydyny z formaldehydem na związek tego typu [1]).

Jeśli kondensację prowadzić bezpośrednio w kwasie solnym, powstaje poniższy związek.



[1]) H. Schiff B. 24. 2130 H. Schiff B. 25. 1939.

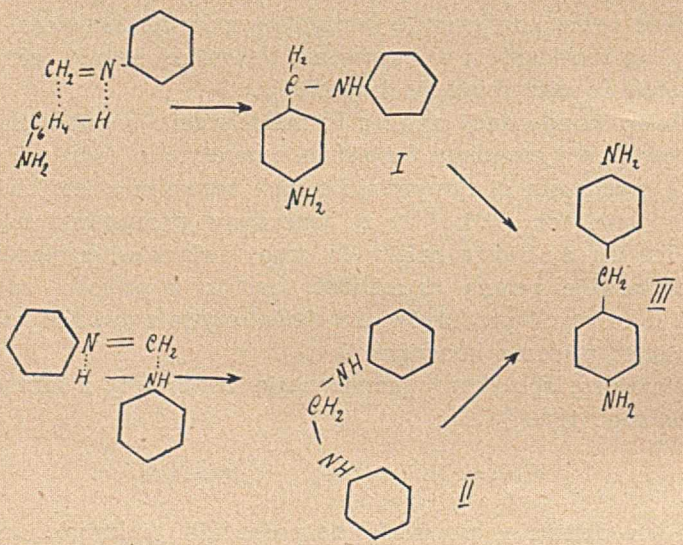
Natomiast nie spotykają się kondensacje jednej tylko grupy aminowej.



Otóż stwierdziliśmy, że jeśli prowadzić kondensację formaldehydu z benzydyną na zimno, przebieg jej jest nieco inny, wówczas jedna tylko grupa aminowa wchodzi w reakcję. Powstaje więc monometylenobenzydyna o p. topn. 132°. Powyższej monoaminowej zasady Schiffa użyto, jako produktu przejściowego w dalszej pracy. Postanowiliśmy iść tą drogą, którą dotąd szli wszyscy z aniliną. Wiadomo zaś, że z zasady Schiffa z aniliny otrzymuje się *p*-dwuaminodwufenylometan.

Postanowiliśmy skonstruować z monometylenobenzydyny analogiczną aminę. Wśród wszystkich możliwości zainteresowała nas ta reakcja z następujących względów. Dla chemji barwników azowych najważniejsze są oksy- i aminozwiązki. Sam więc produkt kondensacji naszej zasady Schiffa z benzydyną dawał punkt wyjścia, jak każda amina, do możliwości budowy nowych barwników.

Wiadomo, że mechanizm reakcji podczas powstania *p*-dwuaminodwufenylometanu z metylenoaniliny jest następujący [2]).

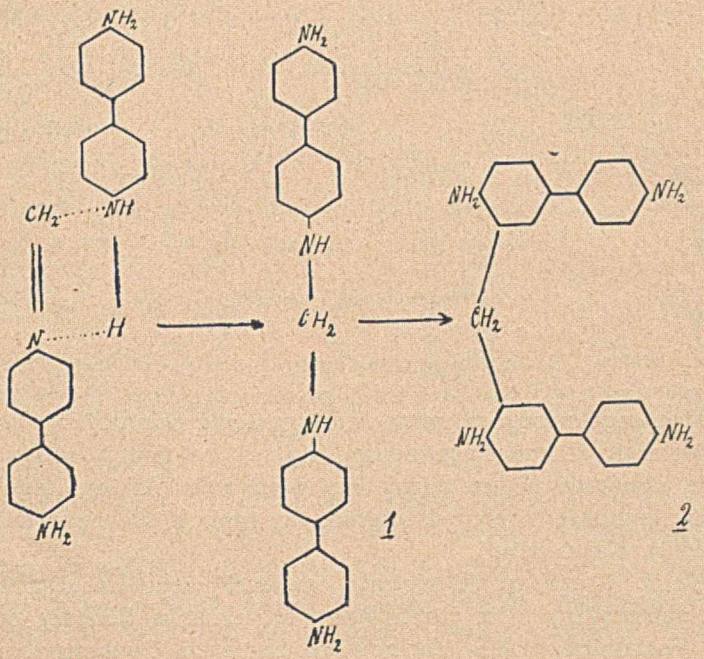


Aminobenzylanilina I i dwuarylmetylenoanilina II ulegają przegrupowaniu w *p*-dwuaminodwufenylometan III.

---

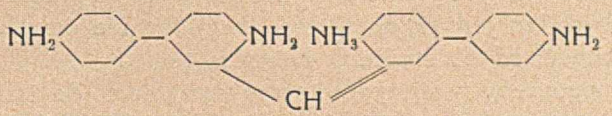
[1]) Eberhardt i Weiler B. **27**. 1810 (1894) J. Meyer i M. Rohner B. **33**, 350 (1900) P. Cohn i A. Fischer B. **33**. 2585 (1900) J. Braun i Kruber B **45**, 2977 (1912) Bucherer str. 303.

Wyszliśmy z założenia, że z benzydyną reakcja przebiega analogicznie. Mechanizm przegrupowania przedstawia się wówczas w następujący sposób.

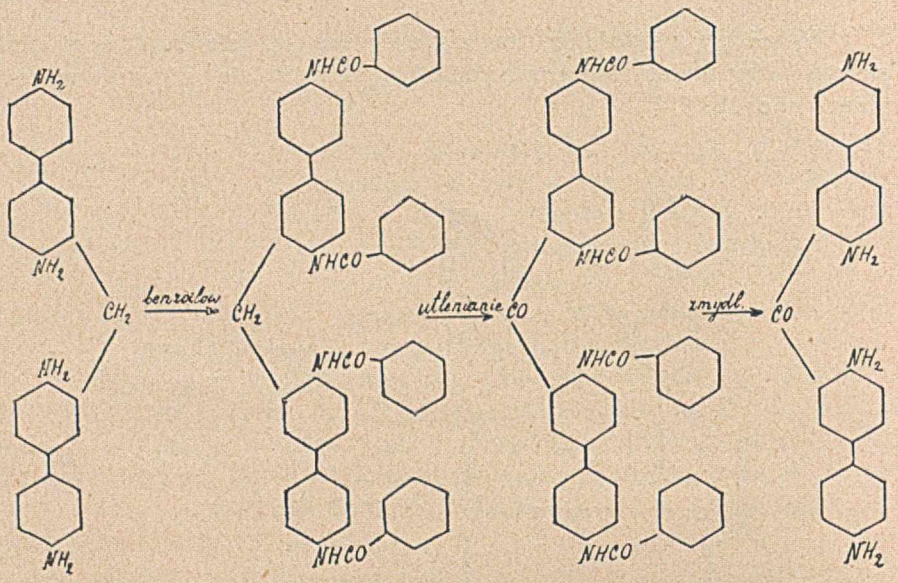


Izomeryzacja taka sama jak w przypadku *p*-dwuaminodwufenylometanu z produktów I i II w III nie może się odbyć. Położenie para do grupy metylenowej jest przecież zajęte. Nie może więc zajść ani przegrupowanie benzydynowe, ani dwufenilinowe. Tak samo mało prawdopodobne jest przekształcenie półbenzydynowe czyli semidynowe. Przekształcenie semidynowe zachodzi wtedy tylko, gdy wzór strukturalny związku nie da się podzielić na części symetryczne. Według zaś przytoczonego schematu mamy w związku I dwie jednakowe reszty benzydynowe.

Niemożliwe jest również powstanie wiązania ortochinoidowego.



Ortochinoidowe wiązanie nie dałoby się utlenić na keton, który otrzymaliśmy następującą drogą.

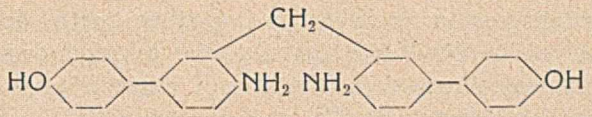


Wobec tego przegrupowanie musi nastąpić w położenie orto.

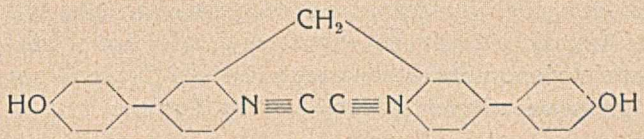
Związku 2, otrzymanego na tej, czy też na innej drodze w literaturze nie spotkaliśmy, zajęliśmy się więc wyjaśnieniem jego budowy. Nasuwało się bowiem przypuszczenie, czy reakcja nie zatrzymuje się na produkcie przejściowym 1.

Spalania i oznaczenie ciężaru cząsteczkowego wskazywały jedynie na wzór sumaryczny i nie rozstrzygały zagadnienia budowy otrzymanej zasady. Tetraminozwiązek jest bowiem izomerem dwubenzydynometanu. Wobec tego oznaczono liczbę azotynową nowej zasady. Otóż oznaczenie liczby azotynowej dało odpowiedź co do dwóch grup aminowych. Wynik wskazywał zatem, że reakcja tworzenia się nowej zasady zatrzymuje się na związku 1. Możliwa była jednak jeszcze inna ewentualność. Wiadomo przecież, że niektóre grupy aminowe w aminach dwuazują się bardzo trudno. Nasuwało się więc przypuszczenie, że w nowej zasadzie grupy aminowe w położeniu orto do centralnego węgla metanowego zachowują się analogicznie. Oznaczenie ilości chloru w chlorowodorku wskazało, że otrzymana zasada przyłącza cztery cząsteczki kwasu. Tak samo oznaczenie liczby acetylowej metodą W e n z l a dało cztery grupy acetylowe. Chociaż grupy iminowe acetylują się o wiele trudniej od grup aminowych, to jednak acetylowa pochodna nie dawała jeszcze wyraźnej odpowiedzi co do struktury związku.

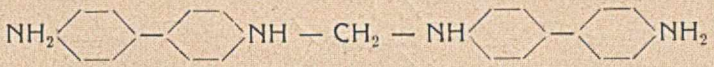
Wobec tego, żeby rozstrzygnąć przypuszczenie co do istnienia dwóch czy czterech grup aminowych w nowej zasadzie, otrzymano dwuoksypochodną przez stetrazowanie zasady i zastąpienie grupy dwuazowej grupą wodorotlenową.



W związku powyższym zapomocą reakcji izonitrylowej stwierdzono istnienie wolnych grup aminowych.



Z grup iminowych izonitryle powstawać nie mogą. Wobec tego wzór poniższy dla dwuoksypochodnej należy odrzucić.



Wobec dodatniego rezultatu reakcji izonitrylowej oznaczono liczbę azotynową nowej zasady w obecności katalizatora (ślady soli miedziowej). Pomiary wykazały, że trzy grupy aminowe heksazują się całkowicie. Czwarta grupa aminowa nie dwuazowała się.

Przy ustalaniu więc wzoru nowej zasady stwierdzono, że za proponowanym przez nas wzorem przemawiają analiza elementarna zasady i oznaczenie jej ciężaru cząsteczkowego.

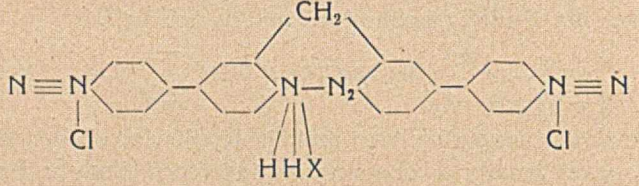
Znaleziono węgla 79.35%, wodoru 6.61%, azotu 14.68%. Przeliczając na $C_{25}H_{24}N_4$ C — 78.95% H — 6.32% N — 14.73%. Ebuljoskopja: wielkość cząsteczki około 380.

Następnie czteroacetylopochodna, dwuoksypochodna i czteroaminodwufenylobenzofenon również potwierdziły nasz wzór.

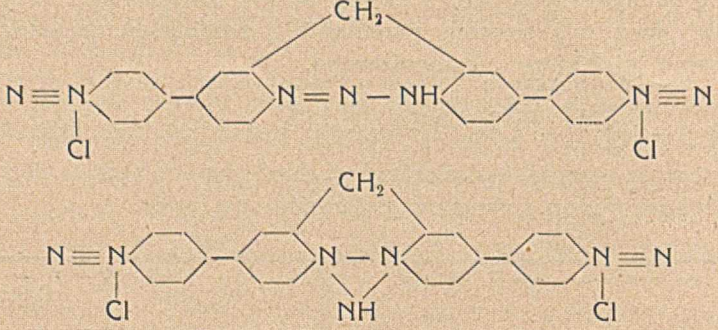
	Znaleziono			Obliczono		
	C	H	N	C	H	N
Czteroacetyloczteroaminodwufenylodwufenylenometan	72.53	5.95	10.62	72.26	5.84	10.22
Dwuoksydwuaminodwufenylodwufenylenometan	78.62	5.91	7.10	78.53	5.76	7.3
Czteroaminodwufenylobenzofenon	76.34	5.67	14.37	76.15	5.56	14.20

Za naszym wzorem przemawiają reakcje izonitrylowa i dwuazowania. Z tej ostatniej reakcji daje się wysnuć dość śmiałe przypuszczenie że całkowite zoktazowanie aminy nie może się odbyć właśnie z powodu

obecności dwóch grup aminowych w położeniu orto do centralnego węgla metanowego. Wiadomo przecież, że ortoaminowe związki nie dwuazują się wcale. Pierwszy Erdmann[1]) stwierdził wbrew badaniom Agniara, że 1,8 dwuaminonaftalen pod wpływem kwasu azotawego tworzy pierścień triazolowy, względnie dwuazoaminowy kompleks. Znowóż według badań Auwersa, Dimrotha, Meyera i Karrera[2]) stwierdzono, że grupa dwuazonowa, reagując z aminą, tworzy związek addycji. Co jednak nie pozwala czwartej grupie aminowej tetraaminodwufenylodwufenylenometanu zdwuazować się? Czy podczas dwuazowania zasady powstaje związek addycji według Karrera:



czy tworzy się wewnętrzny dwuazoaminowy kompleks lub pierścień tiazolowy:



czy też zachodzi inna ewentualność? Potwierdzenie tych przypuszczeń należy rozwiązać drogą dalszych badań.

Tetraaminodwufenylodwufenylenometan o p. topn. 159° rozpuszcza się dobrze w chloroformie, alkoholu metylowym, dwumetyloanilinie, nitrobenzenie i pirydynie. Alkohol etylowy, benzen i ligroina rozpuszczają zasadę trudno. Bezwodnik octowy rozpuszcza dobrze, jednocześnie acetylując. Acetylową pochodną można ługiem zmydlić na pierwotny związek.

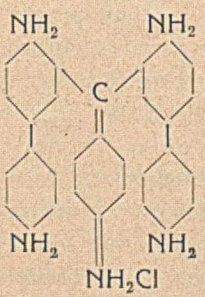
---

[1]) H. Erdmann, Ann. **247**. 364 (1888).

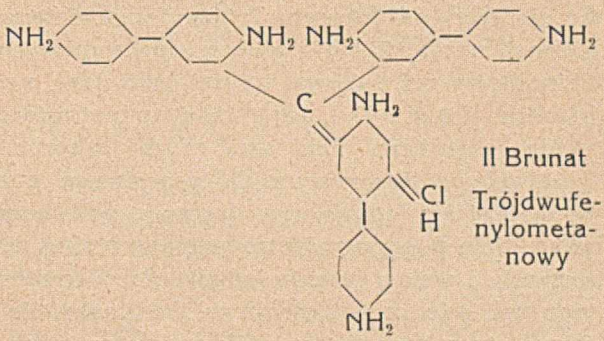
[2]) K. H. Meyer, Ann. **66**, 398. (1913) K. H. Meyer, B. **47**. 1741. (1914) P. Karrer, B. **48**. 1938. (1915) O. Dimroth i M. Hartmann, B. **41**. 4012 (1908) K. Auwers i F. Michelis, B. **47**. 1286 (1914).

W kwasach zasada tworzy rozpuszczalne sole. Chlorowodorek zasady krystalizuje w postaci czerwonych igieł z żółtym połyskiem. Przez dłuższe ogrzewanie z wodą chlorowodorek traci kwas i barwi się coraz intensywniej na żółty kolor zasady. Analiza jednak wykazała, że ów żółty związek całkowicie jeszcze kwasu nie stracił. Przez krótkie nawet ogrzewanie tetraaminozwiązku w rozcieńczonym kwasie siarkowym w obecności dwuchromianu potasu powstaje związek nierozpuszczalny w kwasach, gdyż reakcja ta prowadzi również do utlenienia grup aminowych zasady. Wobec tego odpowiednia pochodna benzofenonu została otrzymana, jak to już zaznaczono poprzednio, przez zabezpieczenie grup aminowych zasady.

Po ustaleniu powyższych faktów co do wzoru strukturowego zasady w dalszym ciągu badano możliwości zastosowania nowej zasady do otrzymywania barwników. Szliśmy stereotypową drogą do barwników azowych i zasadowych. Motywy, które nas skłoniły do pracy nad barwnikami trójfenylometanowemi były tego rodzaju, że mieliśmy słabą nadzieję przez wprowadzenie dwufenylu do barwnika, w którym już było ustalone położenie grup aminowych, otrzymać brunat. Wiadomo zaś, że dotychczas nie stwierdzono istnienia czystych brunatów trójfenylometanowych. W pracy naszej zasługują na uwagę dwa nowe barwniki trójfenylometanowe.



I Brunat Czerwonawy



II Brunat Trójdwufenylometanowy

Pierwszy z tych barwników Brunat Czerwonawy o zabarwieniu fijołkowobrunatnem otrzymano przez kondensację tetraaminodwufenylodwufenylenometanu z aniliną w obecności nitrobenzenu. Kondensacja zachodzi łatwo i z dużą wydajnością. Brunat Czerwonawy ma jednak 1 pierścień analogiczny z fuksyną. Postanowiliśmy wobec tego zastąpić również trzeci aryl dwufenylem przez skondensowanie czteroaminozwiązku z benzydyną. W ten sposób trzecia grupa aminowa zostałaby odsunięta od położenia para do centralnego węgla metanowego. Jako środka utleniającego użyto 2,2$_1$ dwunitrobenzydyny. Przeprowadzono kondensację w stopionym naftalenie. Zachowanie się chemiczne obu powyższych

barwników dowodzi tak samo, jak badania spektroskopowe Formanka[1]), Fischera i Meyera[2]), że budowa barwników trójfenylometanowych nie da się wytłumaczyć samem tylko istnieniem wiązań chinoidowych. Istnieje przecież duża różnica w zdolnościach farbiarskich jednoamino - i dwuaminopochodnych barwników trójfenylometanowych. Błędnem jest ze względu na charakter widma nadanie analogicznej budowy chemicznej *p*-oksyfenyloftalidowi i fenoloftaleinie. Rozaniliny i fenylowane rozaniliny różnią się pod względem układu stosunków w cząsteczce barwnika[3]). Ciekawie przedstawiają się też wyniki analiz widmowych nowych barwników, Wprawdzie obydwa, otrzymane przez nas, barwniki trójfenylometanowe tworzą trwałe barwne zasady i wykazują tem pewną analogję. Jednak analogja ta zbyt daleko nie może sięgać. Dowodem są krzywe absorbcji, otrzymanych barwników. Podczas gdy Brunat Czerwonawy i jego zasada dają ostre pasma absorbcyjne, zbliżone w swym ogólnym charakterze do widm barwników fuksynowych, to Brunat Trójdwufenylometanowy i jego wolna zasada dają jedno szerokie pasmo absorbcyjne w zieleni, błękicie i fjolecie. Z tego też względu ustalono dla Brunatu Czerwonawego wzór analogiczny do wzoru barwników rozanilinowych, jako chlorowodorek tetraaminodwufenylodwufenylenometylenochinoniminu. Wiązanie chloru z grupą aminową charakteryzuje przecież barwniki fuksynowe, których budowa wytwarza widmo o zarysach ostrych. Co się tyczy zaś Brunatu Trójdwufenylometanowego, to według przytoczonego wzoru, żadna z grup auksochromowych nie wiąże przecież chloru. Chinoidowa zaś budowa, to jest taka, jaką mamy naprzykład w barwnej zasadzie Homolki, lub *p*-jednoaminotrójfenylokarbinolu daje jedynie ogólną absorbcję. Taki sam rodzaj absorbcji mamy też w Brunacie Trójdwufenylometanowym. Od powyższego *p*-jednoaminotrójfenylokarbinolu różni się jednak nasz barwnik pod względem własności farbiarskich. Sole *p*-jednoaminotrójfenylokarbinolu nie mają powinowactwa do jedwabiu i wełny; farbują jedynie słabo bawełnę na zaprawie. Wskutek tego soli *p*-jednoaminotrójfenylokarbinolu nie należy zaliczać do właściwej grupy barwników trójfenylometanowych. Zaś Brunat Trójdwufenylometanowy ma te same własności farbiarskie, co pozostałe barwniki tej grupy, gdyż farbuje jedwab, wełnę i zaprawioną bawełnę.

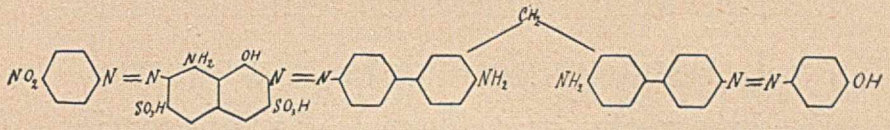
Otrzymany przez nas Brunat Trójdwufenylometanowy jest pierwszym barwnikiem trójfenylometanowym zasadowym czysto brunatnym.

---

[1]) J. Formanek. Untersuch. auf. spektr. Wege.
[2]) R. Meyer i O. Fischer, B. 46. 70. (1913) B. 44. 1944. (1911
[3]) G. Georgevics Chem. Ztg. str. 41 (1920).

Co się tyczy barwników azowych, to badania nad nową zasadą stwierdziły, że nie tworzy ona oktazonowego związku. Tetrazono- i heksazonozwiązki zostały jednak otrzymane. Wobec tego nasuwała się możność stosowania ich do otrzymywania barwników azowych. Zajęliśmy się jedynie barwnikami, które mogłyby wzbudzić pewne zainteresowanie techniczne. Otrzymane przez nas barwniki azowe dowodzą jednak, że zastosowanie tetraaminodwufenylodwufenylenometanu, jako produktu pośredniego, do otrzymywania powyższych barwników jest wątpliwe.

Zieleń, otrzymana przez tetrazowanie ma wprawdzie dość pożądany odcień, ale jest nietrwała na alkalja.



Przy Czerwieni Kongo, powstałej przez heksazowanie, jednolitego barwnika nie otrzymano. Żółcień, otrzymywany analogicznie do Chryzaminy G. nie był od niej lepszy. Jedynie Czerń, analogiczna do Czerni Bezpośredniej Głębokiej E. W., może mogłaby wzbudzić pewne zainteresowanie. Pozostałe barwniki nie przedstawiają nic szczególnego pod względem odcienia i nie są lepsze od znanych barwników azowych.

Zakład Wielkiego Przemysłu Organicznego
i Farbiarstwa Politechniki Warszawskiej.

Résumé.

Par la condensation de la benzidine avec le formaldehyde nous avons obtenu le tétraaminediphényldiphénylèneméthane, qui se laissait héxazoter, sans former la liaison octazoïque. Nous avons examiné la possibilité d'appliquer la nouvelle amine pour obtenir les colorants azoiques et basiques. Nous sommes arrivés à la conviction, que l'application du tetraaminediphényldiphénylèneméthane comme produit intermédiaire pour les colorants azoïques dans les cas, qui ont été examinés par nous, n'est pas applicable. Dans les colorants dérivés de triphénylméthane l'application de la nouvelle base comme produit intermédiaire est possible.

Institut de Grande Industrie Organique
et de Teinture de l'Ecole Polytechnique de Varsovie.

BOGUSŁAW BOBRAŃSKI i EDWARD SUCHARDA.

Centigramowa analiza elementarna. I. Oznaczenie węgla i wodoru z automatyczną regulacją spalania. II. Oznaczenie azotu.

La centigramme - analyse elémentaire.

I. Dosage du carbone et de l'hydrogène avec un réglage automatique de la combustion.

II. Dosage de l'azote.

(Otrzymano 21.IV.28).

W ostatniem dziesięcioleciu analiza elementarna związków organicznych rozwija się prawie wyłącznie w kierunku zapoczątkowanym przez twórcę organicznej mikroanalizy ilościowej, Pregla. W ciągu 15 lat od pierwszej publikacji jego prac [1]), mikroanaliza elementarna zyskała sobie wielu zwolenników, znajdując zastosowanie zarówno w badaniach ściśle naukowych, jako też, w ostatnich latach, w analizie produktów przemysłu organicznego i innych badaniach technicznych. O zainteresowaniu się metodami pracy Pregla świadczy cały szereg rozpraw, ogłoszonych po ukazaniu się wspomnianej publikacji, traktujących o tych metodach ogólnie [2]), lub też zajmujących się wprowadzeniem do nich

---

[1]) Abderhalden: Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden, 5, 11, stron. 1307—1356, (1912).

[2]) I. V. Dubsky, Chem. Ztg. **38**, 505 (1914); R. Strebinger, Oesterr. Chem. Ztg. (2) **21**, 160 (1918); E. Diepolder, Chem. Ztg. **43**, 353 (1919); I. V. Dubsky, Chem. Zentr. **91**, II, 158, (1920); G. Welter, Chem. Zentr. **93**, II, 726 (1922). R. Cornubert, Chem. Zentr. **93**, IV, 106 (1922); C. Weygand, Z. angew. Chem. **38**, 881 (1925) i inne.

pewnych uproszczeń wzgl. zmian [1]), zwykle mało istotnych i niezawsze korzystnych. Z drugiej strony zainteresował się mikroanalizą elementarną przemysł, który w niej znalazł metodę analityczną, dającą się przeprowadzić z większą ekonomją czasu i pieniędzy niż stare postępowanie Liebiga lub metoda Dennstedta, a dającą przy użyciu kilku mg substancji wyniki co najmniej równie ścisłe [2]). Co więcej, okazało się, że metoda Pregla jest w niektórych wypadkach jedyną metodą analityczną, dającą wyniki ścisłe i rzetelne [3]). To też pierwsze wydanie podręcznika Pregla zostało wyczerpane w ciągu 5 lat, drugie wzbogaciło się wieloma ulepszeniami wprowadzonemi przez autora [4]). Obok metody Pregla ogłoszone zostały inne metody mikrochemicznej analizy elementarnej, z których pewne znajdują się w użyciu. Jako ważniejsze z nich wymienić można metody: I. V. Dubsky'ego [5]), modyfikację metody Pregla według E. Müllera i H. Willenberga [6]), miareczkową metodę J. Lindnera [7]) kontaktową metodę K. Funka i St. Kona [8]), oraz metodę G. Kemmerera i L. T. Halleta [9]). Opisywanie tych metod mijałoby się z celem niniejszej rozprawy, podkreślić tylko należy, że ilość potrzebnej we wszystkich tych metodach substancji organicznej wynosi około 3—10 mg i wyjątkowo tylko przekracza wyżej określoną granicę.

Używanie tak małych ilości substancyj pociąga za sobą w konsekwencji konieczność użycia wagi mikrochemicznej i wymaga dużej precyzji w wykonaniu różnych czynności analitycznych. Jakkolwiek nie-

---

[1]) I. V. Dubsky, Chem. Ztg, **38**, 767 (1914); **40**, 201 (1916); Ber. **50**, 1709 (1917) E. Müller i H. Willenberg, J. prakt. Chem. **99**, 34 (1919); I. V. Dubsky, Chem. Zentr. **90**, IV, 246 (1919); W. Dauwitz, Chem. Ztg. **44**, 963 (1920); A. Schöller, Z. angew. Chem. **34**, 581, 586, 587 (1921); F. Wrede, Ber. **55**, 557 (1922); E. Diepolder, Chem. Ztg. **46**, 455 (1922); A. Friedrich, Z. angew. Chem. **36**, 481 (1923); Z. Appelt, W. Hoffmeister, Chem. Ztg. **48**, 186 (1924); A. Schöller, Chem. Ztg. **48**, 371 (1924); M. Nicloux, Bull. soc. chim. **41**, 35, 1041 (1924); I. V. Dubsky, Chem. Zentr. **96**, II, 1475 (1925); S. Quest, Chem. Zentr. **98**, I, 2222 (1927); G. Kemmerer i L. T. Hallet, J. Ind. Eng. Chem. **19**, 173 (1927).

[2]) I. Tausz i A. Lüttgen, Chem. Zentr. **90**, IV, 798 (1919); A. Benedetti-Pichler, Z. analyt. Chem. **61**, 305 (1922); M. Nicloux i R. Guillemet, Bull. soc. chim. (4) **35**, 225 (1924).

[3]) H. Gault i M. Nicloux, Bull. soc. chim. (4) **33**, 1299 (1923); H. Gault M. Nicloux, G. Pfersch, R. Guillemet, Chem. Zentr. **95**, II, 1875 (1924).

[4]) F. Pregl: Die quantitative organische Mikroanalyse, Berlin, 1923.

[5]) I. V. Dubsky: Vereinfachte quantitative Mikroelementaranalyse, Leipzig, 1917.

[6]) E. Müller i H. Willenberg, J. prakt. Chem. **99**, 34 (1919).

[7]) Ber. **55**, 2025 (1922); Z. anal. Chem. **66**, 305 (1925).

[8]) Chem. Zentr. **96**, II, 1699 (1925); **97**, I, 445 1925; Casimir Funk u. Stanislas Kon: Die Mikrodennstedt-Methode.

[9]) J. Ind. Eng. Chem. **19**, 173 (1927).

słuszne byłoby podnosić to jako wadę mikrochemicznych metod badań, to jednak jest rzeczą oczywistą, że wtedy, gdy użycie miligramowych ilości substancji nie jest konieczne, jak to ma miejsce w bardzo wielu wypadkach, wygodniej i właściwiej jest użyć większych iloścl substancji, zyskując przez to możność pominięcia używania mikrowagi oraz całego szeregu ostrożności, koniecznych przy pracy z kilkoma miligramami substancji. Mikrowaga jest przyrządem kosztownym i wymaga nadewszystko odpowiedniego umieszczenia, na co nie w każdem laboratorjum znajduje się miejsce. Nieodpowiednie umieszczenie wagi mikrochemicznej może spowodować poważne błędy w ważeniu, a otrzymane wskutek tego mylne wyniki mogą zniechęcić wogóle do tego typu analizy. Powyższe fakty są powodem, że mimo doskonałości metod mikrochemicznych podanych przez Pregla, starano się je niejednokrotnie uprościć, rezygnując z użycia wagi mikrochemicznej i używając do analizy większych ilości substancyj. Powstało w ten sposób mnóstwo postępowań analitycznych, zwanych bądźto mikro-, bądź też półmikrometodami, przyczem ilości substancji używanej do analizy w różnych tych postępowaniach wahają się w szerokich granicach. Ponieważ sposób wykonania analizy stoi w ścisłym związku z ilością analizowanej substancji, jest rzeczą słuszną, aby te poszczególne, częstokroć znacznie różniące się pomiędzy sobą postępowania rozróżniać wedle ilości analizowanej próbki i w tym celu, idąc za propozycją Emicha[1]), popartą przez Schöllera[2]), nazywać ilościowe metody analityczne według ilości użytej do badania próbki. Zatem w miejsce „mikroanalizy" wzgl. „półmikroanalizy", należy używać określeń „analiza miligramowa", wzgl. „analiza centigramowa".

Organiczna analiza centigramowa jest pomysłem wcześniejszym niż analiza miligramowa, jej początków bowiem należy się dopatrywać jeszcze na 6 lat przed pracami Pregla.

Wr. 1904 John Norman Collie[3]) ogłosił pracę, w której przedstawił metodę oznaczania węgla i wodoru w związkach organicznych, dającą się przeprowadzić przy użyciu 12—40 mg. substancji. Próbkę spala się w znanej objętości tlenu, mierzy objętość gazów po spaleniu, absorbuje bezwodnik węglowy w roztworze ługu potasowego, znajdując w ten sposób z różnicy objętość tego ostatniego, a zatem i zawartość procentową węgla, a znając całkowitą ilość użytego do spalania tlenu, oblicza się zawartość wodoru. Metoda ma ograniczone zastosowanie, nadaje się bowiem tylko do analizy związków zawierających C, H, oraz O, i to nielotnych w próżni, albowiem odczyt objętości tlenu przed spalaniem odbywa slę po wypróżnieniu rury do spalań zapomocą pompy próżniowej. Metoda ta jest według autora bardzo dokładna i daje

[1]) F. Emich w Abderhaldena: Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden, Abt. I, Teil 13, str. 181.

[2]) A. Schöller, Chem. Ztg. 48, 371 (1924).

[3]) Chem. Zentr. **75**, 844 (1904).

się wykonać w ciągu jednej godziny. Z tego ostatniego względu, jako też z uwagi, że jest to pierwsza metoda spalania małych ilości związków organicznych, zasługuje ona na uwagę. Inna metoda, ogłoszona także przed pracami Pregla przez I. Puget'a i D. Chouchak'a[1]), polega na spalaniu kilku cg substancji w zamkniętej jednostronnie rurze, w mieszaninie z 9 częściami chromianu ołowiu i 1 częścią dwuchromianu potasu. Utworzony CO_2 chwyta się tam w mianowanym roztworze wody barytowej, której nadmiar po spaleniu odmiareczkowuje się kwasem siarkowym i w ten sposób określa procent węgla.

Po ukazaniu się pracy Pregla zużyto wyników jego wartościowych badań do celów analizy centigramowej. Wyraźny wpływ prac Pregla ujawnia się w ogłoszonej w roku 1918 przez L. E. Wise'go[2]) metodzie spalań. Autor używa 12—22 mg substancji, waży na zwyczajnej, dokładnej wadze analitycznej. Spalanie odbywa się w rurze z trudnotopliwego jenajskiego szkła, o średnicy zewn. 1, 5 cm, długiej na 38 cm. Napełnienie rury składa się naprzemian z azbestu platynowanego i azbestu, na którym osadzono tlenek miedzi. Zarówno aparaty osuszające, jak i aparaty absorbcyjne, aczkolwiek te ostatnie są większe, przypominają odpowiednie urządzenia Pregla. Uderza w tej metodzie użycie gazometru rtęciowego Pregla[3]), który autorowi służy jako wskaźnik wahań ciśnienia podczas procesu spalania i jako urządzenie zapewniające normalny przebieg spalenia. Metoda nie jest uniwersalna, nie obejmuje bowiem substancyj, zawierających siarkę lub chlorowce, a przy spalaniu związków zawierających dużo azotu daje wyniki za wysokie.

Brak, w czasie wojny światowej, wag mikrochemicznych we Francji, skłonił Michała Polonowskiego[4]) do opracowania „półmikrochemicznej" metody oznaczania węgla, polegającej na absorbcji powstałego podczas spalania CO_2 w wodzie barytowej i ważeniu powstałego przytem $BaCO_3$. Skonstruowany przez autora aparat umożliwia napełnienie urządzeń absorbcyjnych oraz sączenie bez dostępu powietrza, a także pozwala na badanie powietrza przechodzącego przez rurę przed i po spaleniu na zawartość CO_2. W metodzie tej, o ile nie chodzi o równoczesne oznaczenie wodoru, odpada przy spalaniu substancyj zawierających azot lub chlorowce użycie siatki miedzianej, wzgl. srebrnej, gdyż zarówno tlenki azotu jak i chlorowce nie mogą wpływać na ciężar $BaCO_3$. Interesującą metodę spalania z dwutlenkiem manganu jako środkiem utleniającym, wzgl. przy substancjach zawierających azot z MnO_2 oraz PbO_2 opracował I. Heslinga[5]), używając do oznaczenia 5—10 cg substancji.

L. Hackspill i G. de Heerecken[6]), oraz L. Hackspill i G. d'Huart[7]) opracowali oryginalną metodę równoczesnego wolumetrycznego oznaczenia C, H i N przy użyciu 10—30 mg substancji organicznej. Spalają oni substancję po zmieszaniu jej z CuO w jednostronnie zamkniętej rurze kwarcowej, ogrzanej elektrycznie do 800°—900° C, w próżni, a zatem bez dostępu tlenu. Powstają: CO_2, N_2, H_2O. Wodę wymraża się mieszaniną stałego bezwodnika węglowego i acetonu, następnie zaś wprowadza w reakcję z CaH_2 i odczytuje objętość wywiązanego wodoru. Mieszaninę $CO_2 + N_2$ albo oznacza się razem objętościowo, a następnie usuwa z niej CO_2 przez ab-

---

[1]) Pouget i D. Chouchak, Chem. Zentr, **79**, I, 1088 (1908).
[2]) L. E. Wise, J. Am. Chem. Soc. **39**, 2055 (1917).
[3]) Pregl: Die quantitative organische Mikroanalyse, Berlin 1923, str. 82.
[4]) M. Polonowski: Bull. soc. chim. (4) **35**, 414 (1924).
[5]) I. Heslinga, Chem. Zentr. **95**, II, 508 (1924); **97**, I, 2940 (1926).
[6]) L. Hackspill i de Heerecken, Chem. Zentr. **95**, I, 942 (1924).
[7]) L. Hackspill i d'Huart, Chem. Zentr. **97**, I, 3258 (1926).

sorbcję w ługu potasowym (Hackspill i de Heerecken), lub roztworze K_2CO_3 (Hackspill i d'Huart) i po absorbcji śladów tlenu (powstałych wskutek dysocjacji CuO w próżni) odczytuje objętość azotu, albo też wymraża się najpierw z mieszaniny gazów CO_2 zapomocą skroplonego powietrza, a następnie oznacza azot objętościowo. Celem zniżenia prężności pary substancji podczas wypompowywania powietrza z rury, chłodzi się substancję mieszaniną stałego CO_2 i acetonu. Metoda, aczkolwiek daje podobno doskonałe rezultaty, wygląda na bardzo skomplikowaną i kosztowną.

W ostatnich latach ogłoszona „półmikrochemiczna" metoda oznaczania węgla, wodoru i azotu E. Berla i H. Burckhardta[1]), polega, o ile chodzi o oznaczenie C i H na spalaniu substancji organicznej w mieszaninie z $PbCrO_4$. Wodę absorbuje się tu w kwasie siarkowym, umieszczonym w małej płóczce, zaś CO_2 oznacza się wolumetrycznie lub wagowo. Wypełnienie rury jest tego rodzaju, że umożliwia wyparcie z niej CO_2 zapomocą małej ilości powietrza.

Metoda ta nie pozwala na spalanie łatwo lotnych substancyj, nadto daje przy substancjach, zawierających dużo azotu wyniki za wysokie. E. Berl w pracy niedawno ogłoszonej wspólnie z A. Schmidtem i K. Winnackerem[2]) uzupełnił postępowanie to opisem spalania łatwo lotnych substancyj oraz wprowadził do rury, celem ilościowej absorbcji tlenków azotu, PbO_2 i łaźnię powietrzną ogrzewającą tę część rury w której się PbO_2 znajduje do 180°. Mimo tę modyfikację metoda ta jest uciążliwa w wykonaniu, gdyż napełnienie rury, dość skomplikowane, musi się odbywać co najmniej co 10 spaleń. Jest też rzeczą wątpliwą, czy postępowanie opisane przez wspomnianych autorów można słusznie nazwać (jak to czynią autorowie) „metodą pośpieszną".

W oznaczaniu azotu, które odbywa się przy użyciu tlenku miedzi i siatki miedzianej, autorowie wypompowują z rury powietrze zapomocą improwizowanej z azotometru pompy rtęciowej i dopiero następnie wypierają resztę powietrza bezwodnikiem węglowym. Pominąwszy fakt, że takie postępowanie dopuszczalne jest tylko przy substancjach nielotnych wzgl. trudnolotnych w próżni, okazało się, że wyparcie powietrza bezwodnikiem węglowym z rury tak małych wymiarów (dł. 30 cm. średn. 9 mm) daje się uskutecznić w ciągu kilku zaledwie minut, podczas gdy manipulowanie z dużą ilością rtęci wykonywane być musi ostrożnie i wymaga daleko dłuższego czasu.

Jak z powyższego krótkiego przeglądu wynika, niema dotychczas centigramowej metody spalań, któraby odpowiadała równocześnie wszystkim poniżej wymienionym warunków:

1. Była uniwersalną, a więc dała się stosować do wszelkich związków organicznych stałych i ciekłych, niezależnie od ich składu chemicznego, oraz własności fizycznych i to bez potrzeby wprowadzania jakichkolwiek zmian w aparaturze przy poszczególnych spaleniach, (n. p. zmiany napełnienia rury i t. p.),
2. Nie wymagała więcej czasu na wykonanie niż $1\frac{1}{2}$ godziny, licząc od początku prac przygotowawczych, aż do obliczenia wyniku analizy,
3. Dawała wyniki ścisłe w granicach 0,2%,
4. Nie wymagała użycia kosztownej lub skomplikowanej aparatury,
5. Pozwalała na wykonanie kilku analiz jednocześnie przez jednego pracownika.

---

[1]) Ber. **59**, 890, 897, 2682 (1926).
[2]) Ber. **61**, 83 (1928).

Metoda opisana w niniejszej rozprawie rozwiązuje wszystkie te zagadnienia. Za podstawę dla niej służyły dotychczasowe wyniki badań w zakresie elementarnej analizy miligramowej, a to przedewszystkiem klasycznych prac Pregla, a następnie bardzo rzeczowo ujętych i ścisłych doświadczeń J. Lindnera[1]).

Metoda oznaczenia C i H polega na spaleniu substancji organicznej w atmosferze tlenu w obecności czynników utleniających oraz katalizatorów i następnem ważeniu produktów spalania. Substancję w ilości 2—3 cg odważoną z dokładnością do 0,1 mg umieszcza się na czółenku porcelanowem i wraz z niem wprowadza do rury z trudnotopliwego szkła. Wypełnienie rury jest tego rodzaju, że powoduje całkowite utlenienie palnych gazów wzgl. par, a równocześnie zatrzymuje wszelkie inne produkta powstałe przy spalaniu, prócz CO_2 i H_2O. Jako czynników utleniających wzgl. katalizatorów użyto CuO, $PbCrO_4$ oraz azbestu platynowanego, zaś PbO_2 i Ag jako środków absorbcyjnych dla ubocznych produktów spalania. Spalanie odbywa się z reguły w strumieniu czystego tlenu, który przed wejściem do rury przechodzi przez przyrząd czyszczący, napełniony wilgotnem wapnem sodowanem oraz chlorkiem wapniowym. Produkta spalenia chwyta się w aparatach absorbcyjnych Blumera[2]) i oznacza ich ciężar wagowo. Ponieważ zupełność spalenia zależy między innemi od wielkości powierzchni wypełnienia utleniającego i od czasu zetknięcia się palnych gazów z tem wypełnieniem, starano się o wytworzenie jaknajwiększej powierzchni wypełnienia utleniającego rury, oraz o uregulowanie stałej, a odpowiedniej szybkości przepływu gazów przez dany przekrój rury. Pierwszą kwestję rozwiązuje rozmieszczenie CuO oraz $PbCrO_4$ na porowatej masie pumeksu, drugą — wprowadzona przez Pregla zatyczka azbestowa, oraz, zastosowana tu po raz pierwszy w centigramowej analizie elementarnej, automatyczna regulacja szybkości spalenia.

Regulację tę przeprowadzono na zasadzie podanej dla celów makroanalizy przez I. Deiglmayr'a[3]), a polegającej na regulowaniu intensywności ogrzewania substancji spalanej zapomocą wywołanych tem grzaniem zmian ciśnienia panującego w rurze do spalań. Jest rzeczą oczywistą, iż przyrząd użyty w analizie centigramowej musi znacznie przewyższać pod względem czułości na zmiany ciśnienia przyrząd Deiglmayr'a i nie może być włączany między aparat absorbcyjny do wody, a aparat do absorbcji CO_2, jak to ma miejsce u Deiglmayr'a.

Inną regulację szybkości spalenia dla celów makroanalizy podał

---

[1]) I. Lindner, Ber. **59**, 2561, 2806 (1926); **60**, 124 (1927).
[2]) I. V. Dubsky, Ber. **50**, 1712 (1917).
[3]) Ivo Deiglmayr, Chem. Ztg. **26**, 520 (1902).

Pregl[1]), polecając użycie przyrządu zegarowego, posuwającego w kierunku poziomym palnik, służący do ogrzewania substancji, z chyżością, na którą zegar przed spalaniem nastawiono. Zasada regulacji szybkości spalania na podstawie zmian ciśnienia w rurze do spalań ma tę wyższość nad postępowaniem Pregla, że regulacja odbywa się tu przez cały czas trwania spalania, dzięki temu, że uskutecznia ją sama substancja przez swoje charakterystyczne zachowanie się podczas ogrzewania.

Poza automatyczną regulacją spalania, różni się omawiana metoda od innych odmiennem ujęciem kwestji przeprowadzenia samego procesu spalenia. Podczas gdy w metodzie Pregla i wszystkich innych podobnych do niej postępowaniach spalanie odbywa się przy stałem, automatycznie regulowanem ciśnieniu, a szybsze spalanie się substancji powoduje zmniejszenie ilości dopływającego tlenu, to tutaj szybkość spalania się substancji praktycznie zupełnie nie wpływa na ilość doprowadzanego tlenu, a jej zwiększenie się objawić się może tylko zwyżką ciśnienia w rurze. Największa możliwa zwyżka ciśnienia wynosi, przy należytem nastawieniu przyrządu regulującego spalanie, 15 — 20 mm. słupa wody zwyczajnie zaś około 10 mm. Aparat zatem umożliwia zachowanie stałego nadmiaru tlenu w stosunku do palnych par wzgl. gazów. Ważność tego momentu podkreślił już A. Schöller[2]), a przy opracowywaniu niniejszej metody istotnie stwierdzono, że ma to duże znaczenie, szczególnie zaś przy spalaniu t. zw. trudno spalających się substancyj. U Pregla spalający orjentuje się co do szybkości spalania wedle ilości dopływającego tlenu (liczenie banieczek tlenu przechodzących przez licznik), w omawianej zaś metodzie wedle zmian ciśnienia, wykazywanych przez manometr wodny. Zresztą czynność tę wykonywa nie eksperymentator, lecz automat. Jeśli się zważy, że największa trudność w wykonaniu dobrego oznaczenia węgla i wodoru polega na odpowiedniem przeprowadzeniu procesu samego spalenia substancji, to w omawianej metodzie pracy szczególne wyszkolenie pracownika w tym kierunku schodzi na plan drugi, a stała jego obecność w czasie analizy jest tak dalece zbędną, że może on równocześnie wykonywać szereg takich analiz, o ile dysponuje potrzebną aparaturą. To ostatnie może mieć poważne znaczenie dla laboratorjów fabrycznych.

Oznaczenie azotu jest rzeczą daleko prostszą i łatwiejszą do wykonania niż oznaczenie węgla i wodoru. Przekonano się w szeregu doświadczeń, że opracowana przez Pregla dla analizy miligramowej metoda oznaczania azotu daje równie dobre wyniki z większemi ilościami substancji i że jest ona zarazem najprostsza w wykonaniu. Zwiększenie

---

[1]) F Pregl, Ber. 38, 1434 (1905).

[2]) A. Schöller, Chem. Ztg. 48, 371 (1924).

analizowanej próbki wymagało wprowadzenia pewnych modyfikacyj w aparaturze, które jednak zasady postępowania nie zmieniają. Sam proces spalania trwa tak krótko, że używanie automatu regulującego szybkość spalania jest zbyteczne. Gdyby jednak i tu miała znaleźć zastosowanie automatyczna regulacja, to należałoby użyć raczej opisanego już automatu zegarowego Pregla, gdyż w przypadku zmieszania substancji z tlenkiem miedzi konieczne jest, aby palnik przeznaczony do ogrzewania warstwy mieszaniny CuO z substancją przesuwał się pod tą warstwą w kierunku azotometru. Wkońcu, nie od rzeczy będzie zauważyć, że opisany w dalszej części tej rozprawy aparat do automatycznej regulacji spalania mógłby całkiem pewnie oddać dobre usługi zarówno w makroanalizie jak w analizie miligramowej, po wprowadzeniu pewnych zmian w pozostałej części aparatury.

I. OZNACZENIE WĘGLA i WODORU.

Wykonanie dobrego oznaczenia przy użyciu małych ilości substancji jest daleko bardziej zależne od własności użytych w aparaturze środków pomocniczych, niż to ma miejsce w makroanalizie. Dlatego też dokładne poznanie tych własności i wymiarów poszczególnych elementów aparatury jest tu rzeczą bardziej istotną niż w makroanalizie. Wprowadzenie automatycznej regulacji spalenia przy tak małych ilościach substancyj wymagało ustalenia jednolitego sposobu wykonania poszczególnych czynności analitycznych. Te względy niechaj wytłumaczą nieco obszerny i drobiazgowy opis aparatury[1]) i sposobu przeprowadzenia analizy.

1. Urządzenie do spalań.

Tlen używany do spalań musi być wolny od zanieczyszczeń któreby mogły powodować błędy w analizie. Techniczny tlen dostarczany w bombach, otrzymany ze skroplonego powietrza, nadaje się tu najlepiej. Przy napełnianiu gazometru tlenem łączy się bombę z gazometrem zapomocą krótkiego węża kauczukowego, który uprzednio poddano procesowi t. zw. „sztucznego starzenia“[2]). Polega on na tem, że przez węże kauczukowe, umieszczone w suszarce przepuszcza się w temperaturze 100°—110° C powietrze w ciągu godziny zapomocą aspiratora. Temu procesowi należy poddać wszelki kauczuk użyty do łączenia przewodów dla tlenu na drodze od gazometru do rury do spalań, aby zeń całkowicie wydalić lotne związki organiczne, któreby mogły podzas spalania dyfundować do przepływającego tlenu.

Gazometr połączony jest zapomocą długiego na 4 — 5 cm, cienko-

[1]) Chcąc ułatwić nabycie kompletne aparatury do spalań, któraby odpowiadała swemu celowi, powierzono wykonanie całej aparatury jednej firmie, (Greiner u. Friedrichs, Stuetzerbach i Th. Niemcy).

[2]) Pregl, D. Quantit. org. Mikroanalyse, 1923, str. 21.

ściennego węża kauczukowego, na który nałożono precyzyjny ściskacz Pregla[1]) z automatycznym regulatorem „płomienia spalającego", (Ryc. 1) zaopatrzonym w manometr wodny[2]). Regulator łączy się w dalszym ciągu z oczyszczalnikiem tlenu zbudowanym z dwu rur szklanych zamykanych doszlifowanemi koreczkami i oddzielonych do siebie kranem (Ryc. 2). Do lewego ramienia aparatu wprowadza się watę azbestową A', w takiej ilości, aby powstała lekko ubita warstwa około 1 cm długa; następnie do rury wsypuje się wilgotne wapno sodowane (średnica ziarna ok. 2 mm) tak, aby sięgało ok. 1 cm poniżej bocznej rurki i zamyka napełnienie 6 milimetrową warstwą azbestu włóknistego A. Prawe ramię napełnia się w ten sam sposób wysuszonym w 180° chlorkiem wapniowym (średn. ziarna ok. 2 mm), poczem aparat zamyka się z obu stron doszlifowanemi koreczkami szklanemi, które uszczelnia się kitem Königa[3])

Oddzielne umieszczenie wapna sodowanego i chlorku wapniowego w opisanym aparacie pozwala na racjonalne, na dłuższy czas obliczone, wyzyskanie zdolności absorbcyjnej obu preparatów, gdyż wapno sodowane absorbuje dobrze CO_2 tylko w stanie wilgotnym, chlorek wapniowy zaś absorbuje wodę w stanie suchym. Umieszczone we wspólnem naczyniu oba preparaty działają na siebie szkodliwie, gdyż chlorek wapniowy odciąga wilgoć z wapna sodowanego, sam się przytem nawilgacając. W opisanym poprzednio aparacie oba środki absorbcyjne znajdują się we wspólnej przestrzeni tylko w czasie analizy, tak że aparat znacznie dłużej może być używany bez potrzeby zmieniania jego ładunku.

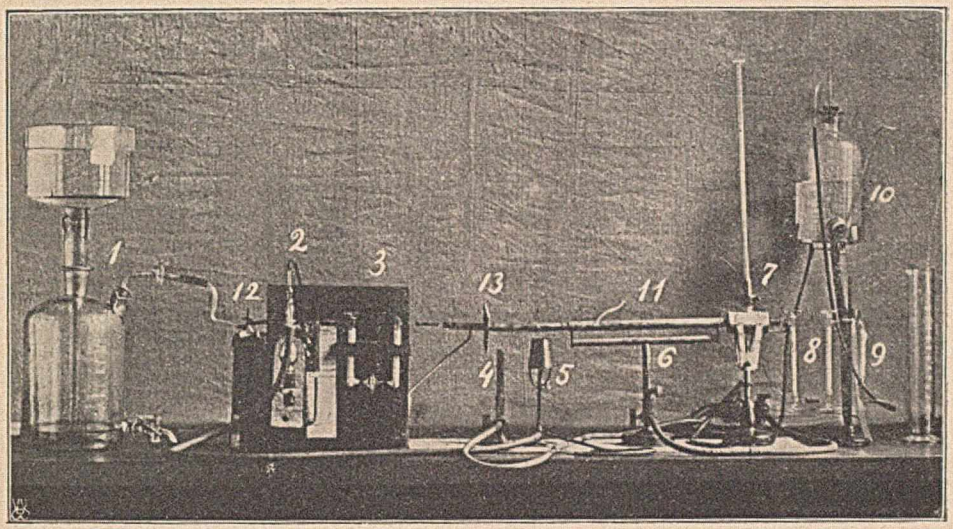
Oczyszczalnik łączy się bezpośrednio z rurą do spalań zapomocą grubościennego węża kauczukowego (dł. 4 cm), zakończonego kapilarną rurką (dł. 4 cm, średn. zewn. 3 mm, średn. wewn. $\frac{1}{2}$—1 mm) opatrzoną koreczkiem K_1 (Ryc. 3), sporządzonym z długiego na 2 cm kawałka grubościennego węża kauczukowego o średnicy zewn. ok. 9 mm, a wewn. ok, $\frac{1}{2}$-2 mm. Użycie tego korka nie wpływa na wzrost wartości na C i H, jeśli korek w czasie spalania, nie podlega bezpośredniemu działaniu promieni cieplnych[4]). Ponieważ przy automatycznem spalaniu konieczne jest, aby między czółnem z substancją, a korkiem tym palił się przez cały czas spalania palnik, przeto należy w odległości ok. 4 cm od koreczka nałożyć na rurę tarczę asbestową O o średnicy 50 — 60 mm (Ryc. 3). Ruchome połączenie kauczukowe, umożliwiające swobodne wyjmowanie i wkładanie koreczka do rury do spalań znajduje się tylko między aparatem czyszczącym a kapilarą.

[1]) Użycie ściskacza jest tu ze względu na wymaganą bardzo dokładną regulację konieczne i nie da się zastąpić żadnem innem prostem urządzeniem.

[2]) Aparat oraz jego działanie opisane są w dalszej części tej publikacji.

[3]) Kit sporządzić można przez stopienie 1 części wosku białego i 4 części kalafonji. Celem uszczelnienia szlifu ogrzewa się ostrożnie korek oraz oczyszczoną szyjkę aparatu, poczem umieściwszy odrobinę stopionego kitu na korku, wkłada się go do szyjki i przez obracanie rozciera kit na całej powierzchni szlifu.

[4]) F. Pregl, D. quantit. org. Mikroanalyse, 1923 str. 26. J. Lindner, Z, anal. Ch. 66, 305, (1925).



Ryc. 1.

1. Gazometr, 2. regulator, 3. oczyszczalnik, 4. palnik Bunsena, 5. palnik spalający, 6. palnik rurowy, 7. łaźnia termostatowa, 8. ap. absorbcyjna, 9. rurka ochronna, 10. flaszka Mariotta, 11. rura do spalań, 12. ściskacz precyzyjny, 13. tarcza azbest.

Aby zapobiec przyklejaniu się kauczuku do szkła i aby połączenia poszczególne można było łatwo uskutecznić, należy wnętrze węża kauczukowego zwilżyć odrobiną gliceryny (unikać starannie nadmiaru!), poczem wytrzeć je dokładnie zwitkiem bibuły.

Ściskacz precyzyjny, regulator płomienia spalającego, oraz oczyszczalnik umocowane są sztywnie na desce (Ryc. 1).

Spalanie odbywa się w rurze ze szkła trudnotopliwego o średnicy zewnętrznej 12 mm, wewnętrznej ok. 9 mm [1]). Rura jest z jednej strony otwarta o brzegach lekko obtopionych, z drugiej zaś wyciągnięta w kapilarę o długości 20 mm (średn. zewn. 3 mm, średn. wewn. ok. 1 mm). Długość rury wraz z kapilarą wynosi 55 cm, kapilara jest ścięta prostopadle do osi i zeszlifowana (nie obtopiona). Przygotowanie rury do spalań odbywa się w sposób następujący:

Rurę wymywa się kwasem siarkowym, lub mieszaniną chromową, płócze wodą destylowaną i suszy. Następnie równo ściętą laską szklaną o średn. 7 mm wsuwa się na sam koniec rury wełnę srebrną lub siatkę srebrną na długości 10—15 mm (Ryc. 3). Warstwę tę oddziela się od

[1]) Używano rury ze szkła jenajskiego „Supremax", które do tych celów doskonale się nadaje.

następnej, wprowadzając do rury szczyptę długowłóknistego, świeżo wyprażonego azbestu długości 3 mm. Następują teraz kolejno: długa na 30 mm warstwa granulowanego PbO_2 [1]), 3 milimetrowa warstwa luźna azbestu włóknistego [2]), zwój siatki srebrnej o długości 30 mm, oraz 3 milimetrowa warstwa azbestu włóknistego.

Teraz sporządza się zatyczkę azbestową, mającą na celu przy danej różnicy ciśnień po obu jej stronach przepuścić w jednostce czasu tylko ściśle określoną objętość gazu, w konkretnym przypadku 4—5 cm^3 na minutę. W tym celu wprowadza się do rury w kilku porcjach, przy lekkiem ubijaniu laską szklaną, ok. 20%-owy, włóknisty azbest platynowany w takiej ilości, aby powstała warstwa o długości 30 mm. Aby stwierdzić odpowiednie działanie zatyczki trzeba rurę połączyć z jednej strony z oczyszczalnikiem, z drugiej zaś z flaszką Mariotta, (która poniżej będzie opisana) i przy różnicy ciśnień po obu stronach zatyczki ok. 80 mm słupa wody, z czego 20—30 mm przypada na ssanie flaszką Mariotta, zaś ok. 60 mm na nadciśnienie, wykazywane przez manometr wodny, przepuszczać przez 2—3 minuty powietrze i zmierzyć objętość wody, która w tym czasie wypłynęła z flaszki Mariotta. Próbę tę należy wykonać, nakładając na tę część rury, w której mieści się zatyczka badana rurę mosiężną i ogrzewając ją palnikiem do ciemnej czerwieni, a to z tego powodu, że zatyczka z azbestu platynowanego na gorąco wskutek rozszerzania się platyny staje się bardziej zbita i przepuszcza znacznie mniej gazu niż na zimno. Sporządzenie takiej zatyczki jest rzeczą bardzo łatwą w wykonaniu, zaś dzięki użyciu azbestu platynowanego spełnia ona równocześnie rolę katalizatora przy spalaniu [3]). Za zatyczką regulującą następuje, oddzielona 3 mm warstwą asbestu włóknistego, 200 mm długa warstwa równych części wagowych pumeksu na którym osadzono tlenek miedzi oraz pumeksu z osadzonym na nim chromianem ołowiu. Warstwę tę zamyka się luźną zatyczką z azbestu włóknistego (2 mm) i długą na 10 mm zwiniętą siatką srebrną. Pozostała, próżna część rury (ok. 20 cm) służy do pomieszczenia czółenka z substancją oraz wkładki z trudnotopliwego szkła W, której zadaniem jest zwiększenie chyżości przepływu tlenu w tem miejscu rury. Ma to na celu zapobiec ewentualnemu skropleniu się w tej części rury pary wodnej podczas spalania.

---

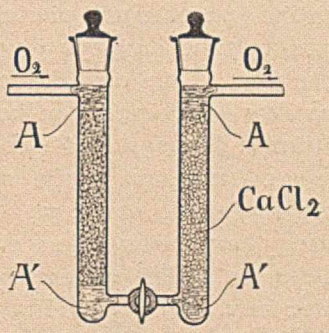
[1]) Nabyć można u firmy E. Merck, (Darmstadt, Niemcy), jako „Bleisuperoxyd nach Prof. Pregl.". Dokładny sposób sporządzenia podaje Pregl: (D. quant. org. Mikroanalyse, 1923, str. 28).

[2]) Przed wprowadzeniem tej warstwy do rury należy zwitkiem waty azbestowej, umieszczonym na drucie usunąć resztki PbO_2 ze ścian wewnętrznych rury.

[3]) To ostatnie ma znaczenie tylko przy bardzo trudno spalających się substancjach, t. zn. w przypadku, gdyby palne gazy mimo nadmiaru tlenu, po przejściu przez rozżarzoną warstwę $CuO + PbCrO_4$ nie uległy całkowitemu spaleniu.

Używane do wypełnienia rury materjały chemiczne muszą być uprzednio odpowiednio przygotowane, w szczególności przygotowania wymagają siatka srebrna oraz pumeks. Siatkę srebrną zwija się w rulonik odpowiedniej długości, o takiej średnicy, aby wypełniał cały przekrój rury, poczem w próbówce zwilża się go ok. 2 cm^3 stężonego (wolnego od chlorowców) kw. azotowego. Następnie dolewa się wody destylowanej tak dużo, aby nakryła siatkę zupełnie i o ile natychmiast nie rozpocznie się energiczna reakcja, przyśpiesza się ją przez ogrzewanie. Po kilku sekundach, odlewa się ciecz z próbówki, a siatkę płócze kilkakrotnie wodą destylowaną, czystym acetonem, suszy i ogrzewa ostrożnie w płomieniu palnika Bunsena do czerwoności. Tak przygotowana siatka ma czystą, metaliczną, białą powierzchnię matową i po ostygnięciu na szkiełku zegarkowem może być włożona do rury.

Pumeks używany do wypełnienia rury musi być uprzednio uwolniony od wszelkich zanieczyszczeń organicznych oraz wolnych alkaljów. Najwygodniej jest przygotować większą ilość czyszczonego pumeksu. W tym celu bryły pumeksu rozbija się żelaznym młotkiem na żelaznej blasze na drobne kawałki, z których wysiewa się potrzebne ziarnka pumeksu o średn. ok. 2 mm. Tak otrzymany drobnoziarnisty pumeks zalewa się w kolbie Erlenmeyera podwójną objętością wody królewskiej i ogrzewa ok. 10 minut lekko na siatce azbestowej. Następnie ostrożnie wlewa się ciepłą zawartość kolby do drugiej, większej kolby napełnionej wodą destylowaną i po skłóceniu wymywa się pumeks wodą destylowaną przez kilkakrotną dekantację.



Ryc. 2.

W ten sposób oczyszczony pumeks suszy się najpierw na parownicy, a następnie praży silnie mieszając prętem porcelanowym przez ½ — 1 godziny.

W międzyczasie przygotowuje się przez rozpuszczenie czystej miedzi w kwasie azotowym ok. 40%-owy roztwór azotanu miedzi. Po wyprażeniu pumeksu, rozżarzoną masę wsypuje się ostrożnie (pod dygestorjum!) do roztworu azotanu miedzi, umieszczonego w parownicy z porcelany berlińskiej i pozostawia do ostygnięcia. Następnie odlewa się nadmiar cieczy, a pozostały pumeks przepojony azotanem miedzi suszy się w porcelanowej parownicy, grzejąc bezpośrednio wachlującym płomieniem i praży silnie przez ½ godziny w tej samej parownicy, lub też lepiej w miedzianym tyglu wśród częstego mieszania grubym drutem

miedzianym. Wytworzony przytem pył odsiewa się przy użyciu gęstej siatki miedzianej.

W analogiczny sposób przyrządza się pumeks z chromianem ołowiu. Potrzebny do tego roztwór $PbCrO_4$ otrzymuje się przez strącenie $PbCrO_4$ z roztworu octanu ołowiu zapomocą kw. chromowego, przemycie osadu przez wielokrotną dekantację gorącą wodą destylowaną i rozpuszczenie go w silnym kw. azotowym.

Celem równomiernego ogrzewania rury oraz ochrony jej przed bezpośredniem działaniem płomieni palników, nakłada się na nią 3 rury mosiężne R, R_1, R_2, (Ryc. 3): R długą na 260 mm (grubość ściany ok. 1 mm), R_2 długą na 30 mm (gr. ściany ok. 1 mm), oraz R_1 długą na 60 mm, (gr. ściany $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ mm), posiadającą wycięcie, którego cel będzie poniżej opisany, długie na 40 mm i sięgające do połowy przekroju rury. Rura R_1 utrzymuje się na rurze do spalań przy pomocy dwóch pozostałych pierścieni, jednego o długości 15 mm (od strony gazometru) i drugiego długiego na 5 mm (bliżej utleniającego wypełnienia rury). Cała rura do spalań wraz z osłonami spoczywa bezpośrednio na dwu podporach z półkolistem wycięciem, przymocowanych trwale do końców długiego na 25 cm palnika rurowego P (Rys. 3). Dzięki takiemu jej umieszczeniu, użycie specjalnego stelarza na rurę odpada, a rura nie wygina się nawet po długiem używaniu. Koniec rury do spalań od strony gazometru opiera się na sztabce żelaznej S, przyśrubowanej do deski, na której umieszczony jest regulator i oczyszczalnik. Drugi koniec rury, zawierający PbO_2, tkwi aż po nasadkę kapilary w termostatowej łaźni Ł wypełnionej frakcją nafty, wrącą w 190 — 200° [1]).

Według badań Lindnera [2]) PbO_2 wywiera na CO_2 działanie absorbcyjne. Szkodliwe to działanie najmniej wchodzi w grę w temperaturze 190 — 200°.

Łaźnia termostatowa Ł, (Ryc. 3), sporządzona z mosiądzu, posiada kształt dwóch rur współśrodkowych zamkniętych po obu stronach pierścieniami. Jest ona zaopatrzona tubusem, do którego przy pomocy holendra z uszczelnieniem ołowianem przymocowana jest nasadka z chłodzącą rurą szklaną C. Ta ostatnia jest szczelnie wkitowana w nasadce zapomocą kitu z glejty i gliceryny [3]). Do wnętrza chłodnicy wkłada się termometr T tak, aby jego kulka rtęciowa dotykała powierzchni wewnętrznej rury. Łaźnia termostatowa posiada w dolnej części wluto-

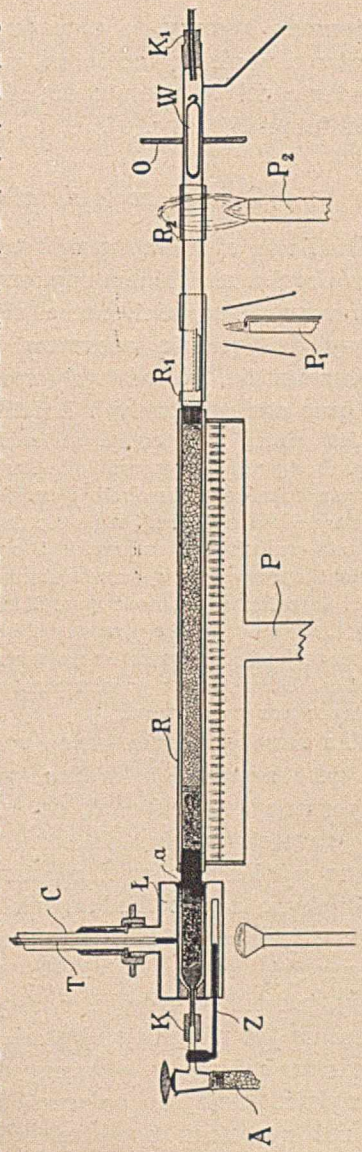
---

[1]) Potrzebną do wypełnienia łaźni frakcję nafty otrzymać można przez kilkakrotne wytrząsanie nafty ze stęż. kw. siarkowym, następnie roztworem ługu oraz wodą i suszenie zapomocą $CaCl_2$. Oczyszczoną tak naftę poddaje się destylacji i zbiera frakcję 180 — 220° C, tę wytrząsa się z roztworem nadmanganianu potasowego, suszy i ponownie frakcjonuje, zbierając frakcję 190 — 210° C.

[2]) J. Lindner, Ber. 59, 2561 (1926)

[3]) Glejtę rozciera się dokładnie z małą ilością gliceryny tak, aby powstała masa o konsystencji waseliny.

waną rurkę w której tkwi haczykowato zgięty pręt miedziany, zwany żelazkiem Z, służący do ogrzewania bocznej rurki aparatu absorpcyjnego A, celem ilościowego przepędzenia doń wody. Zzewnątrz łaźnia w górnej swej części oklejona jest azbestem, cała zaś spoczywa na widełkach, umocowanych na palniku, służącym do ogrzewania jej zawartości do wrzenia (Ryc. 1). W czasie nieużywania aparatury kapilarę rury do spalań łączy się przy pomocy kawałka grubościennego węża kauczukowego z rurką ochronną RO (Ryc. 6), wypełnioną suchym chlorkiem wapniowym. Rurka ta zamknięta jest korkiem kauczukowym, w którym tkwi rurka szklana (średn. ok. 4 mm), zaopatrzona dwoma przewężeniami b i b'. Mają one na celu zmniejszenie wolnej powierzchni styku wypełnienia rurki z atmosferą.



Ryc. 3.

Wypełniona w wyżej opisany sposób rura do spalań może służyć do spalania wszelkich substancyj organicznych bez względu na ich skład chemiczny. Wytrzymuje ona z łatwością 100 i więcej spaleń. Przy częstem spalaniu substancyj chlorowych należy siatkę znajdującą się bezpośrednio za czółenkiem z substancją po kilkunastu spaleniach zastąpić świeżą.

Prócz opisanych przyrządów do spalania potrzebne są jeszcze dwa palniki: jeden zwyczajny palnik Bunsena P_2 (Ryc. 3), palący się podczas analizy przed czółnem z substancją i drugi P_1 służący do podgrzewania substancji, regulowany automatycznie. Jest to palnik Bunsena wysoki ok. 17 cm, a szeroki u wylotu ok. 6—7 cm i zaopatrzony kominkiem, dającym się przesuwać w kierunku pionowym. Wzdłuż rury tego palnika przylutowana jest cienka rurka, posiadająca osobne doprowadzenie gazu. Rurka ta zgięta jest u wylotu palnika pod kątem prostym, tak że zapalony u jej końca wieczny płomyczek długości 2 mm

ma kierunek styczny do obwodu rury palnika. Palnik posiada nadto wewnątrz rury siatkę mosiężną, zapobiegającą przeskakiwaniu płomienia. Zestawienie całego aparatu do oznaczania węgla i wodoru przedstawione jest na fotografji (Ryc. 1).

2. *Urządzenie do absorbcji produktów spalenia.*

Ilościowa absorbcja produktów spalania jest poza ilościowem spaleniem drugim warunkiem uzyskania rzetelnych wyników analizy. Jedną z pierwszych trudności, które się tu napotyka, jest fakt, że kauczuk używany do łączenia aparatów absorbcyjnych z dobremi rezultatami w makroanalizie, posiada cały szereg wad, które jaskrawo występują dopiero przy spalaniu małych ilości substancyj.

Jest rzeczą wielokrotnie stwierdzoną, iż kauczuk zwyczajny rozpuszcza CO_2. Tak np. Grégoire[1]) stwierdził, że korek kauczukowy o ciężarze 25 g zaabsorbował w pewnem doświadczeniu około 8 cm^3 bezwodnika węglowego. Ta przykra w analizie elementarnej własność jest, jak stwierdzili S. Venable i Tyler Fuwa[2]) niezależna od stopnia wulkanizacji kauczuku i obecności obciążników, a wzrasta ze wzrostem ciśnienia stosowanego w doświadczeniu. Nadto gazy niektóre, w szczególności zaś CO_2 i H_2S posiadają zdolność przenikania przez kauczuk. Szybkość dyfuzji wzrasta według L. Grunmacha[3]) ze wzrostem różnicy ciśnień cząstkowych po obu stronach ścian kauczuku i zmniejsza się ze wzrostem grubości jego warstwy. Nadto kauczuk absorbuje z otaczającego go powietrza wilgoć atmosferyczną[4]) i jest przepuszczalny dla różnych par organicznych.

Dla analizy elementarnej poznanie wszystkich tych własności kauczuku jest niezmiernie ważne, ponieważ kauczuk stanowi tutaj najważniejszy i najprostszy środek do łączenia ze sobą szklanych części aparatury. W ostatnich czasach scharakteryzował ujemny wpływ tych własności na wyniki analizy elementarnej J. Lindner[5]).

Zarówno z jego badań, jak też i badań Pregla[6]) oraz wyżej już wymienionych autorów wynika, że celem uniknięcia błędów w analizie elementarnej, należy dążyć do tego, aby zarówno gazy doprowadzane do rury, jak też uchodzące z rury produkty spalania stykały się z kauczukiem na jak najmniejszej powierzchni. Przekroje więc łączonych kauczukiem rur szklanych powinny być jednakowe, a rury powinny się ze sobą stykać. Dalej do połączeń należy używać tylko węży grubościennych, zaś aparatura powinna być tak złożona, by możliwie wykluczała działanie podwyższonej temperatury na połączenia kauczukowe, wreszcie

---

[1]) Arch. Grégoire, Chem. Zentr. **84**, I, 647 (1918).
[2]) Charles S. Venable i Tyler Fuwa, Chem. Zentr. **93**, II, 749 (1922).
[3]) L. Grunmach, Chem. Zentr. **77**, I, 23 (1906).
[4]) I. A. Müller, Chem. Zentr. **76**, II, 1120 (1905).
[5]) I. Lindner, Ber. **60**, 124 (1927).
[6]) Pregl, l. c.

sam proces spalenia winien być tak prowadzony, aby dyfuzja szkodliwych par wzgl. gazów przez kauczuk użyty do połączeń przed rurą, jakoteż przenikanie nazewnątrz produktów spalania przez połączenia kauczukowe między aparatami absorbcyjnemi, nie mogły mieć miejsca. Ta ostatnia kwestja nastręcza najwięcej trudności, zwłaszcza odnośnie do połączenia między rurą do spalań a aparatem do absorbcji H_2O, które z konieczności narażone jest na działanie podwyższonej temperatury. Jedyne proste jej rozwiązanie podał P r e g l, znalazłszy je w impregnacji kauczuku, używanego do łączenia aparatów absorbcyjnych, oraz w odpowiedniem ułożeniu stosunków ciśnień panujących w aparacie podczas spalania. Impregnację węża kauczukowego prowadzi się przez ogrzewanie kawałków 15 i 20 mm długich [1]) na łaźni wodnej w ewakuowanej kolbce, wypełnionej stopioną waseliną. Gdy początkowe pienienie ustanie, należy wpuścić powietrze, aby waselina wcisnęła się we wszystkie pory kauczuku. To kolejne wypompowywanie i wpuszczanie powietrza do kolby należy tak długo powtarzać, aż ustanie pienienie, poczem wyjmuje się jeszcze gorący kauczuk, daje się ściec weselinie, wyciera z zewnątrz i wewnątrz i pozostawia w chłodnem miejscu przez 24 godziny. Kawałków 15 mm długich używa się do połączenia aparatu do absorbcji H_2O z rurą do spalań, a 20 mm długich do łączenia obu aparatów absorbcyjnych ze sobą. Przed użyciem należy je wewnątrz zwilżyć lekko gliceryną i wytrzeć starannie zwitkiem bibuły.

Z innych, proponowanych tu urządzeń, omijających użycie węża kauczukowego, możliwe jest stosowanie szlifów lub zamknięcia rtęciowego [2]).

Użycie szlifów jest, jak to już z wielu stron słusznie podnoszono, niewygodne, bo czyni aparaturę sztywną i kosztowną. Zamknięcie rtęciowe, zaproponowane przez I. M a r e k ' a [3]) do łączenia rury do spalań z aparatem do absorbcji H_2O w makroanalizie było przy opracowywaniu niniejszej metody stosowane w nieco zmodyfikowanej formie z zupełnie dobremi wynikami. Postępowano przytem tak, że rurę do spalań wyciągnięto w kapilarę *A* (Ryc. 4) o długości około 40 mm, którą u nasadki zagięto pod kątem prostym do góry. Na kapilarę tę nałożony był kielich K o średnicy 18 mm u dołu posiadający otwór nieco większy niż średnica zewnętrzna kapilary. Kielich przymocowano do kapilary zapomocą stopionego AgCl, poczem napełniono go rtęcią. Rura wraz z kapilarą umieszczona była w bloku miedzianym, służącym do ogrzewania PbO_2, przeciętym w płaszczyźnie poziomej i zaopatrzonym otworem na kapilarę. Ciepło promieniujące z bloku wystarczało, aby rtęć utrzymać w temperaturze ok. 60°. Koniec kapilary wchodził bezpośrednio do dzwona D, przylutowanego do aparatu absorbcyjnego dla H_2O konstrukcji P r e g l a tak, że produkty spalenia prawie zupełnie nie stykały się z rtęcią. Urządzenie to okazało się dobre, ale pod względem prostoty ustępuje ono połączeniom kauczukowym.

---

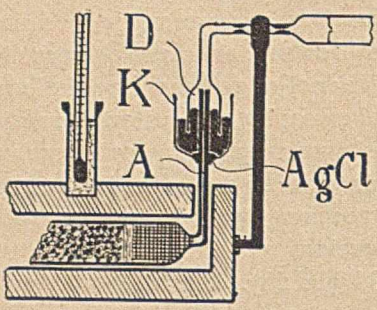
[1]) Średn. wewn. $1^1/_2$ — 2 mm.

[2]) Nadto patrz R u d. D i t t m a r, Chem. Zentr. **77**, I, 1287 (1906).

[3]) I. M a r e k, J. prakt. chem. **76**, [2], **76**, 181 (1906); **79**, [2], 510—512 (1909).

Z różnych proponowanych do absorbcji produktów spalania aparatów najlepiej odpowiadają celowi aparaty Pregla, o ile chodzi o analizę miligramową. W analizie centigramowej można z równym pożytkiem użyć aparatów Blumera[1], które ustępują wprawdzie pod względem łatwości obchodzenia się z niemi aparatom Pregla, lecz zato posiadają tę zaletę, że można je ważyć napełnione tlenem, co pozwala na znaczne uproszczenie urządzenia do spalań.

Do absorbcji produktów spalenia służą dwa aparaty Blumera (Ryc. 5). Są to szklane rurki zamknięte z obydwu stron doszlifowanemi, wydrążonemi kurkami, posiadającemi wiercenia łączące wnętrze aparatu z bocznemi rurkami nasadkowemi. Przez obrót kurków dają się aparaty szczelnie zamknąć. Ich długość wraz z kurkami wynosi 17 cm., średnica rury 9—10 mm. Aparat do absorbcji H_2O wymywa się przed użyciem stęż. kwasem siarkowym i wodą, płócze alkoholem i suszy. Następnie wprowadza się do aparatu azbest włóknisty[2]) i lekko ściskając go z obu stron, równo ściętemi prętami szklanemi uzyskuje się koreczek azbestowy o długości około 6 mm. Teraz następuje długa na 15—20 mm. warstwa pumeksu P, który uprzednio napojono stęż. roztworem $CaCl_2$ i wysuszono w 180—200°. Umieszczenie w tej części aparatu warstwy pumeksu zapobiega doskonale zatykaniu aparatu wywołanemu krystalizacją $CaCl_2$. Bezpośrednio na tę warstwę sypie się wysuszony w 180 — 200° chlorek wapniowy (wielkość ziarna 2—3 mm.) tak, aby uzyskana warstwa sięgała około 10 mm. poniżej szlifu. Napełnienie zamyka się, wprowadzając do aparatu azbest włóknisty długości ok. 6 mm. Następnie oczyszcza się szlify i zamyka aparat doszlifowanemi kranami, które smaruje się celem uszczelnienia szlifów taką ilością smaru, aby szlif był zupełnie przezroczysty[3]). Po napełnieniu aparatu do absorbcji wody przepuszcza się przezeń przez 3 minuty bezwodnik węglowy z aparatu Kippa i przekręca się następnie jego doszlifowany koreczek tak, aby zawartość aparatu pozostawała pod ciśnieniem CO_2 przez przeciąg 7—10 minut. Następnie usuwa się CO_2 przez jednostronne ssanie aspiratorem w ciągu około $\frac{1}{2}$ minuty i wypełnia aparat tle-



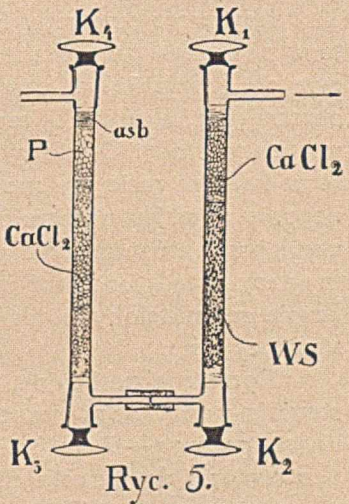
Ryc. 4.

[1]) I. V. Dubsky, Ber. **50**, 1712 (1917).

[2]) Używanie do tego celu waty szklanej nie jest polecenia godne, gdyż ta ostatnia kruszy się łatwo i może wypaść z aparatu, powodując zmniejszenie się jego ciężaru.

[3]) Do tego celu nadaje się np. smar sporządzony przez stopienie 6 cz. waseliny i 1 cz. wosku.

nem załączywszy go do pieca do spalań i przepuściwszy przezeń około 150 cm^3 tlenu. Teraz przekręca się kurki aparatu o 180° i oczyszcza jego powierzchnię najpierw wilgotną, potem zaś suchą szmatką lnianą i wreszcie skórką irchową.



Ryc. 5.

Aparat do absorbcji CO_2 wypełnia się w sposób analogiczny w $^2/_3$ długości wilgotnem wapnem sodowanem WS (śred. ziarna ok. 2 mm.) a w $^1/_3$ chlorkiem wapniowym wysuszonym w 180—200°, przyczem obie warstwy oddziela się od siebie 2 mm. warstewką azbestu. Następnie zamyka się aparat, napełnia tlenem i oczyszcza zzewnątrz, jak to jest opisane przy aparacie do absorbcji H_2O.

Rurka z $CaCl_2$ może być używana, zależnie od zawartości wodoru w spalanych substancjach około 20—30 razy, zaś rurka z wapnem sodowanem tak długo, aż przybytek jej ciężaru wyniesie ok. 0,25 gr. Jeśli jednak między ostatniem oznaczeniem, a tem które się zamierza wykonać, upłynął dłuższy okres czasu niż tydzień, należy aparaty świeżo napełnić. Tyczy się to w pierwszym rzędzie aparatu do absorbcji CO_2, w którym przy dłuższem stykaniu się ze sobą $CaCl_2$ i wapna sodowanego, wapno sodowane traci swą wilgoć i nie absorbuje zatem ilościowo bezwodnika węglowego, zaś $CaCl_2$ równocześnie wilgotnieje.

3. *Stosunki ciśnień w aparacie i automatyczna regulacja spalania.*

Jak już poprzednio zauważono, odpowiednie ułożenie stosunków ciśnień w poszczególnych częściach aparatury jest dla otrzymania dobrych wyników analizy rzeczą bardzo istotną. Przy rozważaniu ich należy zwrócić uwagę: 1° na opory w aparacie, które przezwyciężyć muszą przepływające gazy, 2° na stosunek ciśnień w aparacie do ciśnienia barometrycznego. Praktyczne znaczenie posiada opór zatyczki regulującej szybkość przepływu gazów oraz opór w aparatach absorbcyjnych.

Aby gaz mógł przez zatyczkę przepływać, musi po obu jej stronach istnieć pewna różnica ciśnień p. Ową różnicę ciśnień możemy spowodować w trojaki sposób:

1. Wywołując po stronie aparatów absorbcyjnych zniżkę ciśnienia względem ciśnienia atmosferycznego równą owej różnicy ciśnień i pozostawiając po przeciwnej stronie zatyczki ciśnienie barometryczne,

2. powodując po stronie gazometru zwyżkę ciśnienia równą różnicy ciśnień p (ponad ciśnienie barometryczne) i pozostawiając po stronie aparatów absorbcyjnych ciśnienie barometryczne,

3. powodując równocześnie zwyżkę (względem ciśnienia barometrycznego) po stronie gazometru i zniżkę po stronie aparatów absorbcyjnych, tak, aby suma algebraiczna zwyżki i zniżki była równa całkowitej różnicy ciśnień *p*.

Aby przez przewody kauczukowe dla tlenu nie dyfundowały zawarte w powietrzu gazy, które mogłyby być chwycone w aparatach absorbcyjnych, korzystna jest pewna nadwyżka ciśnienia w części aparatu między gazometrem, a zatyczką regulującą. Nadwyżka ta wynosić powinna ok. 60 mm słupa wody. Co się tyczy ciśnienia wewnątrz aparatów absorbcyjnych, to w każdym razie nie może być ono większe od ciśnienia atmosferycznego, w przeciwnym bowiem razie może się zdarzyć, że, po pierwsze część produktów spalania przepływających w dużem stężeniu cząstkowem mogłaby przedyfundować przez połączenia kauczukowe nazewnątrz, po drugie zaś mogłoby wtedy dojść do wysadzenia korków w aparatach absorbcyjnych.

Aparaty absorbcyjne, dzięki dość dużej gęstości ich wypełnienia stawiają przepływowi gazów opór, który waha się, przy chyżości przepływu gazów 4—5 cm^3/min w granicach 15—30 mm. Opór ten może doprowadzić do wzrostu ciśnienia wewnątrz aparatów absorbcyjnych i musi być całkowicie zniesiony. Aby go znieść, t. j. aby w aparatach absorbcyjnych utrzymać ciśnienie równe barometrycznemu, używamy urządzenia wprowadzonego przez Pregla, a mianowicie flaszki Mariotta (Ryc. 6). Odpływowa rurka tej flaszki powinna być tak nachylona, aby wywołaną tem zniżką ciśnienia *a* znieść całkowicie opór aparatów absorbcyjnych. Stwierdzono, że nieco większa zniżka ciśnienia, wywołana ssaniem flaszki Mariotta nie wpływa ujemnie na wyniki analizy i dlatego odrazu, nie mierząc oporu aparatów absorbcyjnych należy ustawiać rurkę odpływową flaszki Mariotta tak, aby owa różnica *a* wynosiła ok. 50 mm. Całkowita więc różnica ciśnień wynosi ok. 110 mm i składa się z 60 mm nadciśnienia przed zatyczką regulującą (idąc w kierunku przepływu gazów) i 50 mm zniżki za zatyczką.

Tego rodzaju ułożenie stosunków ciśnienia w aparacie umożliwia równocześnie automatyczną regulację spalania. Jeśli bowiem zapewnimy sobie stały dopływ tlenu do rury, to z uwagi na to, że zatyczka przy stałej różnicy ciśnień przepuszcza tylko pewną określoną objętość gazów w jednostce czasu, każdy przybytek ilości cząstek gazów przed zatyczką regulującą (licząc w kierunku przepływu gazów) ponad stale doprowadzaną ilość tlenu, spowodowany n. p. spalaniem się lub parowaniem substancji, wywołać musi (w tej samej temperaturze) wzrost ciśnienia przed zatyczką[1]). Fakt ten został dla automatycznej regulacji spalania wyzyskany w ten sposób, że ów wzrost ciśnienia w rurze do spalań po-

[1]) Równolegle z tem idzie oczywiście wzrost szybkości przepływu gazów przez zatyczkę.

woduje za pośrednictwem „regulatora płomienia spalającego“ zmniejszenie się ilości gazu dopływającego do palnika umieszczonego stale pod spalaną substancją.

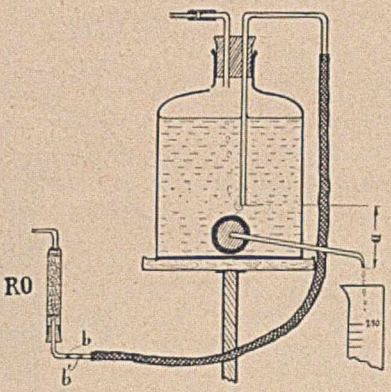
Wahania ciśnienia, wywołane przyrostem ilości cząstek gazów lub par będą do tego przyrostu proporcjonalne, a stosunek ten będzie tem ściślej utrzymany, im większe będzie ciśnienie, pod którem wchodzi tlen z gazometru do aparatu w stosunku do zmian ciśnienia w rurze, gdyż wtedy zmiany te mniej będą wpływały na szybkość wypływu tlenu z gazometru[1]).

Ponieważ owe zmiany ciśnienia są bardzo małe, przeto wystarcza tu ciśnienie tlenu, które uzyskuje się przez użycie zwykłego gazometru szklanego.

Wzrost ciśnienia będzie spowodowany w czasie analizy parowaniem, wzgl. gazowaniem substancji, a nadto nastąpi zawsze przy jej spalaniu się, jeśli ilość cząsteczek produktów spalania będzie większa, aniżeli zużytego tlenu.

Rozpatrując więc kolejno najważniejsze składniki substancyj organicznych a więc C, H, O, N, S, P, Chlorowce, dojdziemy do przekonania, że przyrost ilości cząstek gazów przy spalaniu da w pierwszym rzędzie wodór, a nadto azot, o ile wydziela się w postaci elementarnej.

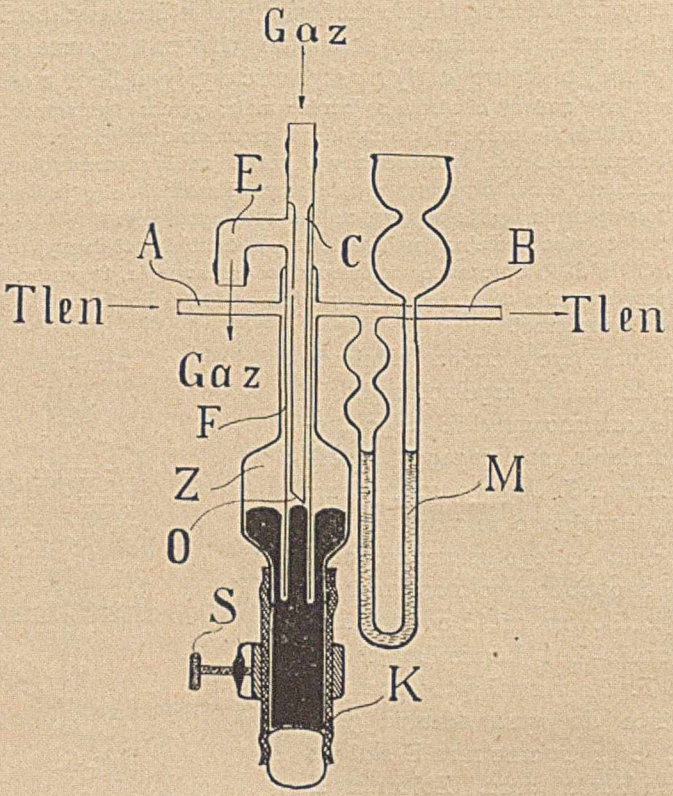
Wyzyskanie tych zmian ciśnienia w aparacie do celów regulacji spalania umożliwia skonstruowany do tego „regulator płomienia spalającego“ przedstawiony na ryc. 7. Jest to rodzaj bardzo czułego i czujnego termoregulatora w odpowiednio do tego celu zmienionej konstrukcji, zaopatrzonego manometrem wodnym M. Główną część aparatu stanowią zbiornik Z i komunikująca się z nim rura F. Do rury F wtopiona jest rura C, służąca do wprowadzania gazu świetlnego, oraz boczna rura E służąca do odprowadzania gazu. Zbiornik Z oraz rura F wypełnione są aż po koniec rury C czystą rtęcią. Aparat komunikuje się z urządzeniem do spalań za pośrednictwem rur A i B, zapomocą których włącza się go między ściskacz precyzyjny, a oczyszczalnik (Ryc. 1). Na dolną zwężoną część zbiornika Z nakłada się wąż kauczukowy długości 5—6 cm, który od dołu zatyka się zatopioną rurą szklaną. Nałożony na ten wąż ściskacz S daje możność regulacji poziomu rtęci w połączonych naczyniach F i Z. Każdy wzrost ciśnienia w rurze do spalań działa na powierzchnię rtęci w zbiorniku Z i powoduje podwyższenie się poziomu rtęci w F. Jeśli równocześnie gaz świetlny, doprowadzany do pal-



Ryc. 6.

[1]) Idealną granicę tworzy zatem zamknięcie aparatu od strony gazometru, jednak wtedy niemożliwe jest doprowadzenie tlenu. Do tej granicy zbliżyć się można, używając bomby z tlenem, zaopatrzonej doskonałym wentylem redukcyjnym.

nika umieszczonego pod substancją, przepuszczać będziemy po drodze przez rurę C, to gaz ten uchodzić będzie z aparatu rurą E do palnika dopóty, dopóki rtęć z powodu wzrostu ciśnienia w aparaturze nie zamknie otworu O. Otwór ten ukształtowany jest w postaci szczeliny nachylonej



Ryc. 7.

względem poziomu pod kątem ok. 30° i nieco zagiętej ku górze w miejscu, w którem tworzy ona ze ścianami rurki kąt 120°. Średnice zbiornika Z i rury F są tak dobrane, że wzrost ciśnienia w Z wyraża się prawie wyłącznie podniesieniem się poziomu rtęci w F zaś zniżka poziomu rtęci w Z jest bardzo mała. W doświadczeniach stwierdzono, że płomień o wysokości 3—4 cm przy wzroście ciśnienia maleje stopniowo i, gdy zwyżka ciśnienia osiągnie 15—20 mm, gaśnie zupełnie. Odwrotnie, gdy ciśnienie spada, płomień natychmiast się zapala, przy dalszym spadku ciśnienia rośnie, a gdy ciśnienie dojdzie do pierwotnej wysokości, palnik pali się znowu płomieniem 3—4 cm wysokim. Przed użyciem regulatora

płomienia spalającego należy go wymyć stęż. kwasem siarkowym i wodą oraz wysuszyć. Następnie nałożywszy na dolną część zbiornika Z wąż kauczukowy K z zatyczką oraz ściskaczem S, napełnia się manometr do zera roztworem węglanu potasowego zabarwionym odrobiną stałej fenoloftaleiny, włącza aparat między ściskacz precyzyjny, a oczyszczalnik i otworzywszy uprzednio kurek oczyszczalnika, przez rurkę C wlewa się rtęć w takiej ilości, aby jej poziom w rurze F sięgał ok. 4 mm poniżej otworu O [1]). Teraz łączy się rurę E z palnikiem P_1 (Ryc. 3), doprowadza gaz do rury C i zapala palnik. Następnie zamyka się ściskacz precyzyjny, otwiera całkiem kran gazometru z tlenem i przez bardzo ostrożne otwieranie ściskacza precyzyjnego ustala się taki dopływ tlenu, aby manometr wodny wskazał 60 mm ciśnienia. Przy całkowicie odkręconym ściskaczu S (Ryc. 7) palnik powinien się wtedy palić płomieniem conajmniej 5 mm wysokim, a płomień ten przez całkowite zakręcenie ściskacza S powinien się dać zgasić. Gdyby się to ostatnie nie dało uskutecznić, należy dolać przez C nieco rtęci.

Aby spalanie przebiegało ilościowo, trzeba między innemi zapewnić stały nadmiar tlenu względem palnych par, wzgl. gazów. Ponieważ dopływ tlenu przyjmujemy za stały, spełnienie tego warunku wymaga regulacji ulatniania się [2]) substancji. Aby regulacja ta mogła się odbywać bez zmiany położenia palnika grzejącego substancję, palnik ten musi być umieszczony pod czółenkiem z substancją. Bezpośrednie grzanie rury palnikiem w jednym punkcie mogłoby przy substancjach, które topnieją lub rozkładają się z wydzieleniem ciał ciekłych, powodować rozdział powstałej cieczy na dwie warstwy, rozchodzące się w przeciwnych kierunkach od miejsca ogrzewania. Aby tego uniknąć, na tę część rury, w której znajduje się czółenko z substancją nakłada się mosiężną rurę R_1, (Ryc. 3) z wycięciem tak dobranem, że przy grzaniu jej, dzięki dobremu przewodnictwu cieplnemu mosiądzu, substancja ogrzewana jest przedewszystkiem stale od dołu, a następnie od strony gazometru. W czasie procesu spalania substancja ogrzewana od dołu ulatnia się, i częściowo zostaje porwana przez przepływający prąd tlenu, zaś nadmiar jej ochładza się na górnej, zimniejszej części rury. Jeśli produktem ogrzewania substancji jest np. ciecz, to skrapla się ona w górnej części rury, spływa następnie po wewnętrznych jej ścianach i stykając się u dołu z jej rozgrzaną częścią, znowu paruje. Proces ten powtarza się aż do zupełnego wyparowania substancji.

---

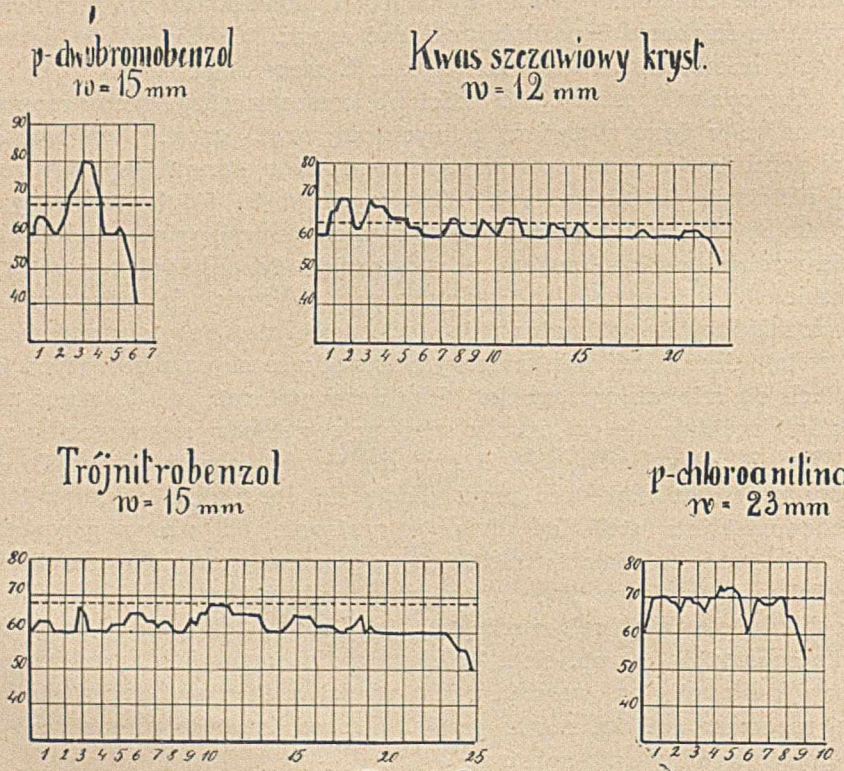
[1]) Gdyby w dolnem zwężeniu rurki C zatrzymało się nieco rtęci należy ją wydmuchać do rury F.

[2]) Przez wyrażenie „ulatniać się" rozumiano tu przechodzenie substancji w formę, w której substancja ta może być przez przepływający tlen pochwycona i uniesiona w sferę utleniającą, a więc zarówno destylację, jak sublimację, gazowanie i t. p.

Aby całkowicie wykluczyć możliwość przedostania się substancji w kierunku przeciwnym prądowi tlenu, rozgrzewa się rurę przed czółnem z substancją palnikiem P_2 (Ryc. 3) do czerwoności. Ażeby substancja ulatniała się w takiem tempie, by w gazach przechodzących przez rurę tlen znajdował się wobec niej w stałym nadmiarze, trzeba płomień spalający nastawić przez skręcanie ściskacza S na regulatorze (Ryc. 7) na odpowiednią wysokość początkową przy ciśnieniu 60 mm.

Objętość wody wypływającej z flaszki Mariotta oznacza nam nadmiar tlenu przy spalaniu; powinien on wynosić, zależnie od składu substancji, 40—100 cm^3. Jest to ok. 200% nadmiaru ponad ilość tlenu potrzebną do spalenia substancji.

Spalanie się substancji w rurze objawia się wahaniem ciśnienia w aparacie, które można odczytać na manometrze. Wahania te odby-



Ryc. 8.

wają się podczas spalania stale powyżej 60 mm, w granicacach przeciętnie około 10 mm. Największa zwyżka ciśnienia przy należytem nastawieniu wysokości płomienia spalającego wynosi 20 mm. Na załączo-

nych wykresach (Ryc. 8) uwidocznione są krzywe wahania ciśnienia wewnątrz rury podczas spalania niektórych substancyj. Na osi rzędnych umieszczone są ciśnienia w mm słupa wody, na osi odciętych czas spalania w minutach; *w* oznacza wysokość początkową płomienia spalającego zaś linja kreskowana ciśnienie, przy którem ten płomień gaśnie. Na wszystkich tych wykresach widać, że koniec spalania ujawnia się nagłym spadkiem ciśnienia poniżej 60 mm.

4. Wyprażenie rury do spalań.

Mając zestawiony aparat, należy przed przystąpieniem do wykonania analizy, o ile rura jest świeżo napełniona, wyprażyć całą rurę do spalań, grzejąc równocześnie warstwę PbO_2 w łaźni do temp. 190° — 200° [1]). Prażenie to trwa zwykle ok. 6 — 8 godzin wśród ciągłego przepuszczania tlenu ze zwyczajną szybkością 4 — 5 cm^3 na minutę przy ciśnieniu na manometrze 60 mm i zniżce we flaszce Mariotta ok. 40 mm. Po 6-cio godzinnem prażeniu podnosi się odpływ flaszki Mariotta, zamyka dopływ tlenu z gazometru, a następnie kran oczyszczalnika. Teraz łączy się świeżo napełnione aparaty absorbcyjne ze sobą jak wskazano na ryc. 5., odłącza od rury do spalań rurkę ochronną i łączy ją z aparatem do absorbcji CO_2, zaś aparat do absorbcji H_2O z kapilarą rury do spalań. Następnie nakłada się żelazko Z (Ryc. 3) na boczną rurkę aparatu z $CaCl_2$, zniża odpływ flaszki Mariotta, otwiera kurki aparatów absorbcyjnych, kurek oczyszczalnika, oraz kran zbiornika z tlenem i przepuszcza przez aparat ok. 200 cm^3 tlenu przy zwyczajnej różnicy ciśnień. Gdy z flaszki Mariotta wypłynie 200 cm^3, podnosi się jej odpływ, poczem zamyka się kran gazometru i oczyszczalnika. Następnie zamyka się aparaty absorbcyjne, przekręcając kolejno kurki K_1, K_2, K_3, K_4 (Ryc. 5) o 180°, poczem wyłącza się oba aparaty, a rurkę ochronną łączy bezpośrednio z rurą do spalań. Teraz znowu zniża się odpływ flaszki Mariotta, otwiera dopływ tlenu i praży rurę. Aparaty absorbcyjne obciera się na całej ich powierzchni lekko i dokładnie skórką irchową, zwracając szczególną uwagę na boczne ich rurki, które należy zzewnątrz wytrzeć silnie irchą, zaś wewnątrz oczyścić zwiniętym skrawkiem skórki irchowej. Potem umieszcza się aparaty absorbcyjne na drucianych koziołkach tak, aby były podparte tylko w 2 punktach i po upływie 10 minut przystępuje się do ważenia [2]).

---

[1]) Należy równocześnie przeprażyć palnikiem także próżną część rury. Tę ostatnią czynność trzeba wykonać ostrożnie, by przez zbyt gwałtowne grzanie nie spowodować wyrzucenia zawartości manometru nazewnątrz.

[2]) Bezpośrednio po wytarciu nie należy ważyć aparatów, gdyż okazują one wtedy wyższy ciężar.

W tym celu ujmuje się aparat przez skórkę irchową w palce, przekręciwszy kurek na moment łączy się wnętrze aparatu z atmosferą dla wyrównania ciśnień i przy pomocy długich szczypiec zaopatrzonych w haczykowaty uchwyt wyklejony skórką irchową, nakłada aparat na szalkę wagi. Ważenie odbywa się na wadze analitycznej, która pozwala na ścisłe określenie 4-ego miejsca dziesiętnego. Po zważeniu załącza się ponownie aparaty absorbcyjne, jak powyżej opisano, do rozżarzonej rury i przepuszcza przez nie znowu 200 cm^3 tlenu. Następnie, nie gasząc palników pod rurą, zamyka się aparaty absorbcyjne jak opisano, odłącza je od rury, oczyszcza i po upływie 10 minut waży.

Rurka z wapnem sodowanem nie powinna zyskać na wadze od ostatniego ważenia, rurka zaś z chlorkiem wapniowym może zyskać na wadze najwyżej 0,1 mg. Jeśli przyrosty ciężarów aparatów absorbcyjnych są większe, należy rurę prażyć dalej, zaś przed przystąpieniem do analizy ponownie przekonać się o dostatecznem wyprażeniu rury.

5. *Wykonanie oznaczenia.*

Aparaty absorbcyjne, napełnione tlenem[1]) wyciera się, jak opisano, czystą skórką irchową i kładzie koło wagi na koziołkach drucianych. Równocześnie wypraża się małe czółenko porcelanowe[2]), poczem kładzie się je na kawałku miedzi (najlepiej na miedzianym bloczku Pregla) celem szybkiego ochłodzenia go do temperatury otoczenia.

W międzyczasie przygotowuje się rurę do spalań. Łączy się więc rurkę ochronną, nasadzoną na kapilarę rury do spalań, z flaszką Mariotta, zniża odpływ flaszki, zapala się rurowy palnik oraz palnik pod łaźnią termostatową, a gdy woda z flaszki Mariotta przestanie wyciekać, otwiera się najpierw kran oczyszczalnika, następnie kran gazometru i przy pomocy ściskacza precyzyjnego ustala na manometrze ciśnienie 60 mm. Teraz palnikiem P_2 przepraża się próżną część rury, począwszy od miejsca 7 — 8 cm odległego od korka K_1 (Ryc. 3), aż do siatki srebrnej, poczem puszcza się gaz świetlny do regulatora i zapala palnik P_1. Następnie ustawia się ściskaczem precyzyjnym ciśnienie na manometrze ściśle na wysokości 60 mm i przez skręcanie ściskacza u dołu regulatora ustala się pożądaną wysokość płomienia spalającego. Wysokość ta powinna być dobrana zależnie od stopnia lotności substancji. Dla substancyj łatwopalnych n. p. fluorenu, dwubromobenzenu nastawia się mały płomień, n. p. 10 — 20 mm wysoki, dla trudniej lotnych

[1]) Jeśli aparaty nie były przez kilka dni w użyciu, należy je świeżo napełnić tlenem.

[2]) Do tego celu nadają się czółenka porcelanowe o wymiarach 31 mm (dł.) 7,5 mm (szer.) × 4 mm (wysok.) które można nabyć w Państwowej Fabryce Porcelany w Berlinie (Staatliche-Porzellan Manufaktur, Berlin NW. 87, Wegelystr. 1.).

odpowiednio większy, (dla kwasu palmitynowego n. p. ok. 25 mm), nigdy jednak nie większy nad 30 — 40 mm.

W czasie tych czynności aparaty „dojrzały" do ważenia. Waży się je z dokładnością 0,1 mg z zachowaniem poprzednio opisanych ostrożności. Następnie odważa się na czółenku 2 — 3 cg [1]) czystej [2]) substancji. Do przenoszenia czółenka używać należy szczypiec. Po zważeniu kładzie się napełnione czółenko z powrotem na bloczku miedzianym. Następnie przenosi się ostrożnie bloczek miedziany wraz z czółenkiem na stół, na którym umieszczony jest aparat do spalań i nakrywa kloszem szklanym. Gdy się to stało podnosi się odpływ flaszki Mariotta, zamyka kran zbiornika z tlenem, przerywa połączenie między rurką ochronną, a rurą do spalań i załącza między rurę do spalań, a rurkę ochronną połączone już uprzednio aparaty absorbcyjne. Teraz na chwilę wyjmuje się koreczek kauczukowy K_1, wyciera koniec rury zwitkiem włóknistego azbestu, nawiniętym na kawałek drutu, podnosi bloczek miedziany wraz z pełnem czółenkiem do wylotu rury i umieszcza czółenko przy użyciu szczypiec i 20 cm długiego, na końcu haczykowato zagiętego, mosiężnego drutu, w rurze do spalań w miejscu wycięcia rury R_1. Następnie wprowadza się do rury wkładkę szklaną W (Ryc. 3), którą przechowywa się w naczyńku wagowem i znowu zamyka rurę koreczkiem K_1. Rura mosiężna R_1 powinna jednym końcem dochodzić prawie do siatki srebrnej, rura zaś R_2 powinna się znajdować w odległości ok. 3 cm od R_1.

Teraz przystępuje się do spalenia substancji. W tym celu obniża się odpływ flaszki Mariotta, aby uzyskać zniżkę ciśnienia *a* (Ryc. 6) ok. 50 mm, otwiera kurki aparatów absorbcyjnych, nakłada żelazko miedziane na boczną rurkę aparatu do absorbcji wody i zapala palnik pod rurą R_2. Palnik ten przez czas spalania powinien rozgrzewać rurę R_2 do czerwoności. Gdy z flaszki Mariotta przestanie wyciekać woda (znak szczelności aparatu), otwiera się dopływ tlenu, nastawia znów ściskaczem ciśnienie dokładnie na 60 mm i podstawia się płomień spalający [3]) pod końcem czółenka z substancją (patrz ryc. 3). Wszystkie te czynności od chwili zważenia aparatów absorbcyjnych trwają zaledwie 2 — 3 minuty. Następuje teraz samo spalanie, które odbywa się automatycznie i zależnie od rodzaju substancji, trwa 5—30 minut.

---

[1]) Przy substancjach, zawierających powyżej 60% C należy użyć 2,5 — 3 cg substancji.

[2]) O wpływie zanieczyszczeń na wyniki analiz por. A. Benedetti-Pichler, Z. anal. Ch. 305 (1922).

[3]) Należy stwierdzić, czy płomień zachował wysokość początkową, na którą go poprzednio nastawiono.

W tym czasie obecność eksperymentatora jest zbyteczna. Po upływie wymienionego czasu spalanie jest skończone [1]). Należy zgasić palnik P_1 i usunąć go z pod rury, a palnikiem P_2 posuwając się w kierunku przypływu tlenu przeprażyć rurę aż do siatki srebrnej.

Przy spalaniu niektórych substancyj organicznych pozostaje po okresie automatycznego spalania koks, który spala się właśnie podczas opisanego przeprażania rury [2]).

Przy spalaniu węgla należy wyróżnić dwa okresy: okres gazowania węgla, w którym spalają się substancje zawierające wodór i okres spalania się koksu. Automatycznie daje się tu przeprowadzić pierwszy okres, zresztą najważniejszy, bo najtrudniejszy do wykonania, drugi zaś odbywa się podczas następnego przeprażania rury.

W przeciwieństwie do węgla, substancje, które ulatniają się całkowicie podczas ogrzewania w postaci gazów, np. kwas szczawiowy, dają się spalić automatycznie bez następnego przeprażania rury.

Do tej chwili, t. j. do końca właściwego spalania, jak wyżej wspomniano, z flaszki Mariotta powinno wypłynąć 40 — 100 cm^3 wody. Teraz przepuszcza się przez rurę jeszcze [3]) ok. 150 — 200 cm^3 tlenu. Następnie, jak poprzednio opisano, zamyka się i odłącza od rury aparaty absorbcyjne, obciera je, kładzie koło wagi na koziołkach i po upływie 10 minut waży, a z przybytku wagi ich oblicza się zawartość procentową C i H.

Spalanie substancyj ciekłych wymaga odmiennego ich przygotowania niż substancyj stałych. Zwykła metoda, stosowana do substancyj ciekłych w makroanalizie, zarówno jak metoda Pregla (zatapianie cieczy w kapilarnej rurce) zawodzą tu wskutek przegrzewania się cieczy i następującego potem nagłego jej wyparowania. Celem uniknięcia tego zjawiska postępuje się w sposób następujący: czystą rurę łatwotopliwą (średn. ok. 4—5 mm) ogrzewa się w płomieniu palnika i wyciąga w kilku miejscach tak, aby powstałe zwężenia miały średnicę ok. 2 mm, a długość ok. 4 cm, zaś bańka posiadała długość 0,5 cm (Ryc. 9). Następnie ostrym pilnikiem przecina się te przewężenia w środku i otrzymuje w ten sposób bańkę zakończoną z dwóch stron rurkami o średnicy 2 mm, a długości 2 cm. Teraz jedną z tych rurek stapia się na małym płomyczku tak, aby powstał z niej trzonek szklany, którego koniec obtapia

---

[1]) Objawia się to nagłym, krótkotrwałym spadkiem ciśnienia poniżej 60 mm.

[2]) Węgiel pierwiastkowy spalając się nie powoduje wzrostu ciśnienia, gdyż daje przy spalaniu taką samą ilość cząstek CO_2, jak ilość tlenu potrzebna do jego spalania.

[3]) Ilość tlenu, którą należy przepuścić zależy od zawartości wodoru w substancji. Przy dużej zawartości wodoru (powyżej 10%) należy bezwzględnie przepuścić 200 cm^3 tlenu, a nawet więcej nie szkodzi. Przyczyną tego faktu jest zatrzymywanie wody przez warstwę PbO_2.

się na kulkę. Przez drugą rurkę wrzuca się do bańki ziarenko chloranu potasowego, który przez lekkie ogrzanie przytapia się w bańce w miejscu nasadki trzonka, a następnie kilka ziaren oczyszczonego i wyprażonego pumeksu [1]) (2) i wreszcie wyciąga się ją w kapilarę (3). Aby wprowadzić do bańki ciecz, po zważeniu bańki, ogrzewa się ją lekko i zanurza koniec kapilary do cieczy. Gdy ciecz została wessana, chwyta się bańkę za trzonek i trzymając ją w położeniu pionowem z kapilarą zwróconą do góry, przez lekkie uderzanie ręką o stół wprowadza się resztki cieczy do wnętrza bańki. Teraz celem usunięcia śladów cieczy z kapilary przeciąga się ją kilka razy szybko przez płomień, poczem się ją wyciera zzewnątrz, zatapia i po 10 minutach waży. Bezpośrednio przed wprowadzeniem bańki do rury, odcina się trzonek oraz koniec kapilary (linja kreskowana na ryc. 9), następnie zaś umieszcza się ją na czółenku wraz z odciętą kapilarą i wsuwa do rury otwartym końcem zwróconą ku siatce srebrnej. Spalanie substancji o p. wrzenia ponad 200° odbywać się może teraz tak, jak substancyj stałych, łatwo lotnych, a więc przy wysokości początkowej płomienia spalającego 10—20 mm, zaś przy spalaniu substancyj łatwiej lotnych (jak benzen, toluen) należy płomień spalający zupełnie zgasić, a parowanie substancji odbywa się wtedy wyłącznie pod działaniem ciepła, które dostarcza jej tlen, ogrzany skutkiem przejścia przez część rury rozżarzoną palnikiem P_2.

6. *Dokładność wyników.*

Zawartość procentową węgla i wodoru oblicza się według wzorów:

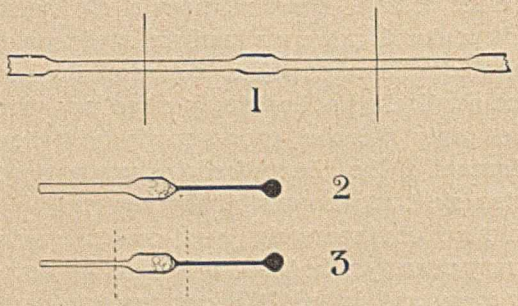
$$\%C = \frac{CO_2 \times 27{,}273}{\text{subst.}}; \quad \%H = \frac{H_2O \times 11{,}19}{\text{subst.}}$$

Z wzorów tych wynika, że błędy popełnione przy ważeniu aparatów absorbcyjnych będą mniej wpływały na wyniki na wodór niż węgiel. Przy użyciu 20 mg substancji pomyłka w ważeniu aparatów absorbcyjnych o 0,1 mg powoduje błędy 0,136% C oraz 0,056% H. Przy użyciu 30 mg substancji błędy te zmniejszają się do 0,091% C oraz 0,037% H.

Ważenie substancji musi być, jak wynika z obliczenia, dokładniejsze, niż ważenie aparatów absorbcyjnych, zwłaszcza jeśli chodzi o wyniki na węgiel. Błąd popełniony przy ważeniu substancji tem bardziej wpływa na wyniki na węgiel, im większa jest zawartość węgla w substancji, zaś wpływ jego na wartości otrzymane dla wodoru jest zarówno ze względu na małą zawartość wodoru w substancjach organicznych, jak też na mały współczynnik przy obliczaniu bardzo nieznaczny. Rachunek wykazuje, że jeśli przy użyciu 20 mg substancji o zawartości 100% węgla (przypadek skrajny) popełnimy przy ważeniu błąd 0,1 mg, to w wyniku na węgiel

[1]) Użyć pumeksu, z którego sporządza się wypełnienie rury.

wyrazi się to różnicą 0,5% C. Przy użyciu 30 mg substancji, różnica ta spadnie do 0,33% C. Jeśli zaś przy ważeniu 20 mg substancji o zawartości 50% C popełnimy błąd 0,1 mg, to wyrazi się to w wyniku na węgiel różnicą 0,24% C. Wartość ta spadnie przy powiększeniu ilości substancji do 30 mg na 0,17% C.



Ryc. 9.

Z powyższego wynika, iż czwarte miejsce dziesiętne musi być ściśle określone [1]), a nadto jeśli substancja zawiera więcej niż 60% C należy użyć do spalania bezwzględnie 2,5 — 3 cg substancji.

Co do błędów eksperymentalnych popełnionych przy innych, wchodzących tu w grę czynnościach, to są one tak małe, że, jak stwierdzono doświadczalnie, wyniki otrzymane zarówno na węgiel, jak wodór są z reguły ścisłe w granicach 0,2%.

Aparat opisany wypróbowano z dobremi wynikami dla następujących ciał organicznych:

Kwas palmitynowy, fluoren, kw. szczawiowy krystaliczny (2 cząst. H_2O), salicylan β-naftylowy (betol), toluen, acettoluid, fenylacetanilid, nitrobenzyliden fenylometylopyrazolon, trójnitrobenzen, anilina, chinaldyna, *p*-dwubromobenzen, chloroanilina, dwujodo-4-nitranilina, sulfonal, loretyna (kw. 7-jodo-8-oksychinolinosulfonowy), węgiel brunatny.

II. OZNACZENIE AZOTU.

Aparat do oznaczenia azotu składa się zasadniczo z trzech części:

1) przyrządu Kippa do wywiązywania bezwodnika węglowego,
2) rury do spalań z palnikami,
3) azotometru.

1. *Przyrząd Kippa*, w którym wytwarza się bezwodnik węglowy musi być tak napełniony, aby można było z niego w każdej chwili czerpać bezwodnik węglowy wolny od powietrza. W tym celu kawałki marmuru odpowiedniej wielkości wygotowuje się z wodą pod zmniejszonem ciśnieniem, poczem się je pozostawia pod zwyczajnem ciśnieniem w tej wodzie do ostygnięcia. Kwas solny sporządza się przez roz-

[1]) Na to pozwala każda dobra waga analityczna, która przy obciążeniu o 0,1 mg daje wychylenie wskazówki o 1 kreskę.

cieńczenie czystego stężonego kwasu solnego równą objętością wygotowanej wody. Po umieszczeniu w przyrządzie marmuru i wlaniu rozcieńczonego kwasu, podnosi się lej przyrządu Kippa trzykrotnie do góry, aby wywiązujący się gwałtownie bezwodnik węglowy wyparł całkowicie powietrze ze środkowej kuli. Następnie wkłada się lej (szlif uszczelnić waseliną) na swoje miejsce, czeka aż środkowa kula wypełni się gazem, otwiera kurek na tak długo, aby ciecz do połowy wypełniła środkową kulę, i wrzuca od góry do leja kawałki marmuru takiej wielkości, aby się zatrzymały w dolnej jego części. Wywiązujący się bezwodnik węglowy przechodząc przez zawarty w leju rozcieńczony kwas solny, wydala zeń powietrze [1]). Raz wypełniony aparat służyć może bardzo długo, ze względu na małe zużycie bezwodnika węglowego podczas analizy.

2. *Rura do spalań* (Ryc. 10) o średnicy zewn. 12 mm wyciągnięta jest na końcu w kapilarę długości 3 cm; jej długość razem z kapilarą wynosi 45 cm. Przy napełnianiu jej wsuwa się aż po nasadkę kapilary szczyptę azbestu włóknistego i ubija lekko, uzyskując w ten sposób warstwę długości ok. 5 mm. Następnie wsypuje się do rury wyprażony tlenek miedzi ziarnisty lub w formie drutu na długości ok. 80 mm i uzyskaną warstwę zamyka się szczyptą azbestu włóknistego. Teraz wsuwa się do rury 50 mm długi zwój cienkiej i gęstej siatki miedzianej, świeżo zredukowanej czystym alkoholem metylowym i utrwala jego położenie azbestem jak poprzednio. Ta część napełnienia rury jest jej stałem napełnieniem; siatkę miedzianą trzeba redukować ponownie dopiero po kilkudziesięciu spalaniach. Po niej następuje warstwa tlenku miedzi ziarnistego lub w formie drutu, długa na 100 mm, którą się zmienia częściowo przed każdem spalaniem w zależności od jej zużycia (zredukowania na miedź). Pozostała część rury służy przy wykonywaniu analizy, do pomieszczenia mieszaniny substancji ze sproszkowanym tlenkiem miedzi, oraz 40 mm długiej utlenionej siatki miedzianej. Rurę do spalań wkłada się w długą ok. 190 mm rurę mosiężną R, która spoczywa na widełkach przymocowanych do długiego 180 mm palnika rurowego P. Prócz tego nakłada się na rurę takąż rurę mosiężną długości ok. 35 mm R_1 pod którą umieszczony jest palnik P_1, zaopatrzony kominkiem.

Świeżo napełnioną rurę praży się na całej jej długości w strumieniu CO_2 przez 10 — 15 minut, poczem zamyka się kapilarę rury kauczukiem z pręcikiem szklanym, pozwalając jej ostygnąć pod ciśnieniem bezwodnika węglowego. Wogóle w czasie nieużywania rury powinna ona znajdować się pod ciśnieniem bezwodnika węglowego.

Koniec rury od strony aparatu Kippa zamknięty jest koreczkiem w którym tkwi kapilara K (Ryc. 10) połączona z aparatem Kippa cienkim

---

[1]) Pregl, l. c.

wężem kauczukowym, na który nałożono ściskacz precyzyjny. Kapilara jest w środku wydęta w zbiorniczek napełniony watą szklaną służącą do zatrzymania ewentualnie porwanych kropelek cieczy. Koniec rury do spalań oraz ściskacz umieszczone są na małym statywie S.

3) *Azotometr.* Do użycia nadaje się tu zmodyfikowany azotometr Berla i Burckhardta[1]), pozwalający na bezpośrednie odczytanie objętości 0,02 cm^3. Rura miernicza tego azotometru skalibrowana jest w granicach od 0 do 8 cm^3 (Ryc. 10). Kurki azotometru smarować należy takiemi smarami, na które nie działa stężony ług potasowy, najlepiej więc waseliną.

Azotometr łączy się z rurą do spalań za pośrednictwem kapilarnej rurki przewężonej jednostronnie aż do średnicy zewn. 3 mm i kawałka grubościennego węża kauczukowego[2]). Wypełnienie azotometru stanowi 50%-owy ług potasowy. Sporządza się go przez rozpuszczenie 250 g czystego wodorotlenku potasowego w 250 g wody destylowanej i dodanie 5 g dokładnie sproszkowanego wodorotlenku barowego. Po 15 minutowem staniu, sączy się tak przygotowany roztwór przez azbest[3]).

Wykonanie oznaczenia.

Substancję, dokładnie sproszkowaną odważa się w ilości 2 — 3 cg w małem naczyńku wagowem o średnicy 12 mm, a długości ok. 50 mm, zaopatrzonem doszlifowanym koreczkiem z dokładnością 0,1 mg[4]). Następnie dosypuje się do naczyńka sproszkowany CuO na wysokość ok. 2 cm i zatkawszy naczyńko koreczkiem, wstrząsa dokładnie jego zawartość. Teraz po zamknięciu kurka przyrządu Kippa wyłącza się rurę do spalań[5]), i przy użyciu małego lejka szklanego wsypuje się do niej wpierw nieco sproszkowanego CuO, potem przygotowaną mieszaninę. Naczyńko przepłókuje się jeszcze dwukrotnie sproszkowanym tlenkiem miedzi i wkońcu zamyka napełnienie utlenioną siatką miedzianą długości ok. 5 cm. Następnie przez lekkie uderzanie o rurę wytwarza się ponad warstwą tlenku miedzi, oraz jego mieszaniny z substancją kanalik dla przepływu gazów[6]). Na tak napełnioną rurę nakłada się obie rury mosiężne i umieściwszy ją na palniku rurowym, łączy z przyrządem Kippa. Celem wyparcia z rury

---

[1]) Ber. **59**. 897 (1926).

[2]) Należy używać dobrego węża kauczukowego, który daje gwarancję szczelności.

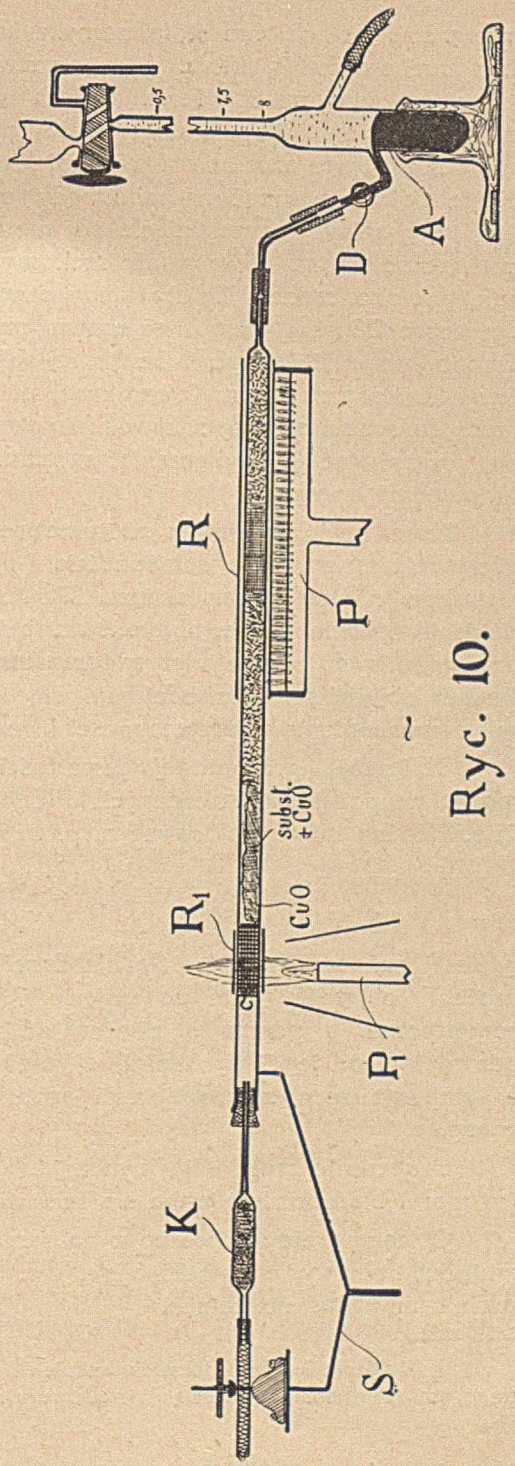
[3]) Pregl, l. c.

[4]) Przenoszenie naczyńka wagowego odbywać się może tylko przy użyciu szczypiec takich, jakich się używa do przenoszenia aparatów absorbcyjnych.

[5]) Kapilara rury do spalań jest zamknięta kawałkiem węża kauczukowego z pręcikiem szklanym.

[6]) Na tę czynność należy zwrócić szczególną uwagę, gdyż w przeciwnym razie może podczas spalania dojść do zatkania rury w tem miejscu.

powietrza puszcza się przez nią w ciągu kilku minut bezwodnik węglowy z niezbyt dużą szybkością, poczem załącza się azotometr i zniżywszy jego gruszkę puszcza jeszcze ok. 2 minuty CO_2. Następnie zamyka się dolny kurek azotometru D, (Ryc. 10.), przez podniesienie gruszki napełnia się azotometr ługiem, zamyka górny kurek, zniża gruszkę i otwiera dolny, poczem obserwuje się, czy uchodzący do azotometru CO_2 z szybkością 1 bańki na sek.[1]) absorbują się zupełnie, wzgl. czy uchodzą już t. zw. „mikrobańki". Te ostatnie odznaczają się tem, że w porównaniu ze zwyczajnemi, małemi bańkami wznoszą się do góry z daleko mniejszą szybkością [2]). Jeśli w górnej części azotometru zbiera się jeszcze powietrze, to zamyka się dolny kurek D, wyłącza azotometr i przepuszcza przez rurę ponownie CO_2. Gdy przy następnej próbie okaże się, że powietrze zostało już całkowicie wyparte, zapala się przy załączonym azotometrze palnik rurowy, a gdy rura rozgrzeje się do czerwoności, zamyka się na moment dolny kurek azotometru, otwiera górny i przez podniesienie gruszki wypuszcza drobne resztki powietrza. Następnie otwiera się dolny kurek D,



Ryc. 10.

[1]) Szybkość przepływu CO_2 nastawić dokładnie ściskaczem!

[2]) Pregl, l. c.

zniża gruszkę do poziomu stołu, zamyka kurek przyrządu Kippa, i palnikiem ruchomym P_1 (Ryc. 10). ogrzewa się utlenioną siatkę miedzianą do czerwoności. Teraz posuwa się płonący palnik w kierunku palnika rurowego, przyczem szybkość spalania powinna być taka, aby gazy uchodziły do azotometru w tempie 1-ej bańki na sek. Dopiero wtedy można palnik posunąć naprzód, gdy szybkość spalania zmaleje poniżej tej granicy, a przesunięcie to nie powinno w żadnym wypadku przekraczać 5 mm. Gdy palnik ruchomy znajdzie się przy rurze R, spalanie jest skończone. Należy wtedy otworzyć kurek przyrządu Kippa i puszczać CO_2 tak długo, aż znowu unosić się będą w azotometrze tylko mikrobańki (tempo 1 bańka na sek.). Wtedy trzeba *natychmiast* dolny kurek azotometru D zamknąć, palniki zgasić, azotometr odłączyć i rurę do spalań zamknąć kawałkiem węża kauczukowego z pręcikiem, nie przerywając jej połączenia z aparatem Kippa i nie zamykając kurka tegoż aparatu.

Teraz zawiesza się na azotometrze termometr, na którym można odczytać temperaturę z dokładnością 1-ego stopnia i stawia azotometr w pokoju o stałej temperaturze. Po upływie 10 minut odczytuje się ciśnienie barometryczne, objętość azotu przy użyciu lupy, oraz temperatury, w których oba te odczyty przeprowadzono. Od odczytanej bezpośrednio objętości azotu odejmuje się 1,2%. Jest to poprawka mająca swoje uzasadnienie w przyczepności ługu do szkła [1]).

Obliczenie procentowej zawartości azotu w substancji wykonać można na podstawie dokonanych odczytów podobnie jak w makroanalizie. Można tu więc stosować n. p. wzór:

$$\% N = K \frac{V \times (B - p - w)}{s},$$

gdzie K oznacza wartość stałą dla danej temperatury odczytu objętości azotu, V objętość azotu po odjęciu 1,2%, B odczytane ciśnienie barometryczne, p poprawkę zależną od temperatury odczytu ciśnienia barometr. i od jego wysokości, w prężność pary wodnej nad ługiem w temperaturze odczytu objętości azotu, zaś s ciężar użytej substancji w mg.

Oznaczenie azotu daje wyniki *dokładniejsze*, niż oznaczenie węgla i wodoru, błąd bowiem waha się zaledwie w granicach 0,1%.

Opisaną metodą spalano z dobremi wynikami między innemi: kw. aminonikotynowy, o-nitrochinolinę, kw. pikrynowy, sulfamid *m*-ksylenu, dwunitronaftalin, nitrotoluen.

---

[1]) Stale przylegająca do szkła, wskutek tej przyczepności, warstwa ługu potasowego powoduje zmniejszenie się objętości rury mierniczej azotometru.

Tablica I.

Wartości K

t^0	K	t^0	K
12	0,15762	21	0,15279
13	0,15707	22	0,15227
14	0,15652	23	0,15176
15	0,15598	24	0,15124
16	0,15544	25	0,15074
17	0,15490		
18	0,15437		
19	0,15384		
20	0,15331		

Tablica II.

Wartości w

t^0	w mmHg	t^0	w mmHg
12,10	6,46	18	9,47
13	6,86	19	10,09
14,50	7,57	20	10,75
15,15	8,88	21	11,44
16	8,33	21,82	12,04
17	8,88	22,50	12,55
		23	12,94
		24	13,76
		25	14,62

Tablica III.

Wartości p

t^0	B=700	710	720	730	740	750	760	0,007 t	UWAGA
12	1,37	1,39	1,41	1,43	1,45	1,47	1,49	0,08	Wartości p dotyczą odczytów na skali mosiężnej; dla skali szklanej należy powyższe wartości powiększyć o 0,007 t (ostatnia rubryka na prawo).
13	1,48	1,50	1,52	1,55	1,57	1,59	1,61	0,09	
14	1,60	1,62	1,64	1,66	1,69	1,71	1,73	0,10	
15	1,71	1,73	1,76	1,78	1,81	1,83	1,86	0,11	
16	1,82	1,85	1,88	1,90	1,93	1,95	1,98	0,11	
17	1,94	1,96	1,99	2,02	2,05	2,08	2,10	0,12	
18	2,05	2,08	2,11	2,13	2,17	2,20	2,23	0,13	
19	2,16	2,20	2,23	2,26	2,29	2,32	2,35	0,13	
20	2,28	2,31	2,34	2,38	2,41	2,44	2,47	0,14	
21	2,39	2,43	2,46	2,49	2,53	2,56	2,60	0,15	
22	2,50	2,54	2,58	2,61	2,65	2,69	2,72	0,15	
23	2,62	2,66	2,69	2,73	2,77	2,81	2,84	0,16	
24	2,73	2,77	2,81	2,85	2,89	2,93	2,97	0,17	
25	2,84	2,89	2,93	2,97	3,01	3,05	3,09	0,18	

Lwów, kwiecień 1928. Zakład Chemji Organicznej Politechniki Lwowskiej.

Résumé.

On a élaboré une méthode de dosage du carbone et de l'hydrogène aussi q'une méthode de dosage de l'azote, qui se laissent éffectuer avec une quantité de 2 — 3 centigrammes de substance.

Le dosage du carbone et de l'hydrogène est basé sur les semblables principes que la micro-méthode de Pregl. On conduit la combustion dans un tube de verre dur d'lena (supremax), dont le remplis-

sage est constitué par six couches successives: toile argent, CuO + + $PbCrO_4$, l'amiante platiné, toile argent, PbO_2, et toile argent. Chaque couche est séparée toujours de suivante par un petit tampon d'amiante. La couche d'amiante platiné est comprimé d'une façon à former une tampon frein, dont le but est provoquer un frottement des gaz et régler la vitesse de leur passage dans le tube. Ce remplissage nous permet conduire la combustion de toute substance organique, solide ou liquide, quelle que soit sa composition chimique. Pour augmenter leur surface de contacte, l'oxyde de cuivre et le chromate de plomb ont été précipité sur la pierreponce, qui a subit une purification spéciale. On maintient la couche de PbO_2 à la température de 190° — 200° C par une grenade thérmostatique, qui est remplie d'une fraction de pétrole spécialement rafiné. La combustion se poursuit dans de l'oxygène, qui passe, avant d'entrer dans le tube, un épurateur, rempli avec de la chaux sodée et du chlorure de calcium. Ces réactifs sont placés dans deux récipients tubulé qui communiquent par intermédiaire d'un robinet, dont le but est d'empêcher l'influence facheuse réciproque de ces deux produits pendant le répos et par consequent prolonger le temps de leur utilité.

Les produits de combustion c. à d. H_2O et CO_2 sont absorbés dans deux appareils de construction de Blumer[1]) dont le premier est rempli avec du chlorure de calcium sec, et le second contient une couche de 2/3 de chaux sodée et de 1/3 de chlorure de calcium. On pèse les appareils avec de l'oxygène. La combustion quantitative ast assurée d'une part par l'application d'un tampon frein decrit ci dessus, et d'un flacon de Mariotte qui réglent les préssions convenables dans l'appareillage, et d'autre part par l'emploi d'un régulateur automatique de chauffage de la substance, qui garantit un excès constant d'oxygène dans le mélange des vapeurs ou des gaz combustibles avec de l'oxygène.

Ce régulateur de chauffage est actionné par des changement de préssion dans le tube pendant la durée de la combustion et il rend possible de brûler la substance sans dévoir assister à cette opération.

Le dosage de l'azote est basé sur les principes du micro-dosage de Pregl, l'appareil a été modifié en rélation avec la plus grande quantité de substance à brûler. On récuellit l'azote dans un azotomètre, dont la partie supérieure, de volume de 8^{cc}, est graduée en deux centièmes de cèntimétre cube. Après avoir fait la lecture du volume de l'azote, on en retranche 1,2% comme une correction pour l'adhésion de la potasse sur le verre.

Lwów, en avril 1928.

Institut de chimie organique
de l'Ecole Politechnique Lwów.

[1]) I. V. Dubsky, Ber. 50, 1712 (1917).

ARKADJUSZ MUSIEROWICZ, † STEFAN NIEMENTOWSKI
i ZDZISŁAW TOMASIK.

Kondensacje fenylo-1-metylo-3-okso-5-[dwuhydro-4.5-pyrazolu] i [chloro-2''] -fenylo-1-metylo-3-okso-5- [dwuhydro-4.5-pyrazolu] z *o*-aminobenzaldehydem.

Action de *o*-aminobenzaldehyde sur phényl-1-méthyl-3-oxo-5-[dihydro-4.5-pyrazol] et [*o*-chlor-2'']-phényl-1-méthyl-3-oxo-5-[dihydro-4.5-pyrazol].

(Otrzymano 21.IV.28).

W okresie lat 35 okazano licznemi pracami syntetycznemi, że związki zawierające układ — CH_2 — CO — w procesach kondensacyjnych z *o*-aminobenzaldehydem lub kwasem antranilowym dają azotowe połączenia heterocyklowe. Przytoczymy jako szczególnie charakterystyczne przypadki syntez chinoliny i jej pochodnych Friedländera i Göhringa[1]) Niementowskiego[2]), oraz tegoż autora i Orzechowskiego[3]); Niementowskiego syntezy różnych pochodnych γ-oksychinoliny[4]), pochodnych chinakrydyny i florchinylu[5]) wreszcie Niementowskiego i Suchardy syntezy pochodnych naftyrydyny i dwuchinopyrydonu[6]).

Mamy przed sobą cały szereg reakcyj które po, przez wypadki bardzo proste, jak syntezy chinoliny z aldehydu *o*-aminobenzoesowego i aldehydu octowego[7]), prowadzą nas stopniowo do ciał bardziej w swej budowie skomplikowanych np. dwuchinopyrydonu aż do klasycznego przykładu florchinylu. W syntezach powyższych uderza naszą uwagę

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. XVI. 1883.
[2]) Niementowski. Rozprawy Ak. Um. Tom XXVIII (14) 1894.
[3]) Niementowski i Orzechowski. Rozp. Ak. Um. Tom. XXX (223) 1897. B. 28. 2809.
[4]) Niementowski. Rozp. Akad. Um. Tom. XLV (133) 1906.
Niementowski. „ „ „ „ XLVII (117) 1907.
[5]) Niementowski. „ „ „ „ XLVI (86) 1906.
Niementowski i Baczyński. Rozp. Akad. Um. Tom LVIII (231) 1919.
[6]) Niementowski i Sucharda. „ „ „ „ LVIII (300) 1919.
[7]) Friedländer i Göhring. Ber. d. d. chem. Ges. XVI, 1883.

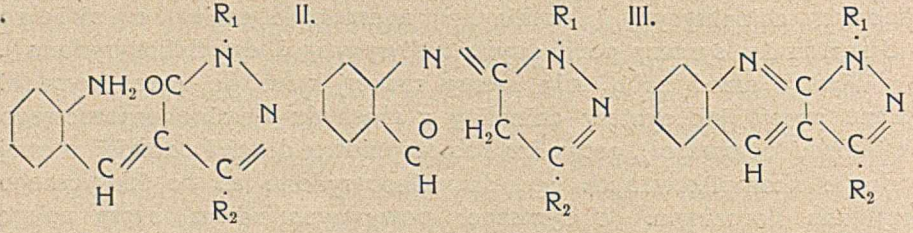
strona kinetyczna tych procesów, zachodzących jak np. w ostatnim wypadku nadzwyczaj szybko, niemal momentalnie, podczas gdy inne ugrupowania, jak aromatycznych ketonów lub ketokwasów i kwasu antranilowego, dają pochodne γ-oksychinoliny nieraz dopiero po kilkudziesięciogodzinnem gotowaniu składników.

Jasne było, że ta wielka różnorodność przebiegu procesów kondensacyjnych jest wypadkową wpływów, jakie na części drobin bezpośrednio biorących udział w kondensacji, wywierają pozostałe.

Dla bliższego poznania tej zależności Niementowski w roku 1917, podjął próby nad zagęszczeniami kilku pochodnych okso-5-[dwuhydro-4.5-pyrazolu] *o*-aminobenzaldehydem. Decyzja ta była podyktowana tem, że w związkach tej grupy dzięki wielkiej ilości przedstawicieli badania dawały szerokie pole do obserwacji wspomnianego wpływu najrozmaitszych rodników na układ — CH_2 — CO.

Preparatywne opanowanie problemu zdawało się nie nastręczać większych trudności, było wprawdzie zgóry dość wątpliwe, czy prace prowadzone w kierunku otrzymania powyższych związków będą uwieńczone pomyślnym wynikiem. Literatura przedmiotu, klasyczna praca Knorra [1]), charakteryzuje grupę karbonylową w układzie pochodnych okso-5-[dwuhydro-4.5-pyrazolów] jako zupełnie pasywną, dlatego też cenne były wstępne badania Niementowskiego i Sachnowskiego, które wykazały, że pasywność tę można przezwyciężyć. Rozważania teoretyczne w zależności od tego, czy wskutek procesów kondensacyjnych okso-5-[dwuhydro-4,5-pyrazoli] z *o*-aminobenzaldehydem wydzielała się jedna czy też dwie cząsteczki wody, doprowadzały do następujących wzorów:

I. II. III.



Wzór III według powyższego należałby do produktu zupełnej dehydratacji i stanowiłby nowy typ połączeń heterocyklowych t. zw. pyrazolochinolin.

Pracę podjęto na kilku pochodnych okso-5-[dwuhydro-4.5-pyrazolu] między innymi zajęto się kondensacją *o*-aminobenzaldehydu z fenylo-1-metylo-3-okso-5-[dwuhydro-4.5-pyrazolem] oraz kondensacją tegoż orto-aminobenzaldehydu z [chloro-2']-fenylo-1-metylo-3-okso-5-[dwuhydro-4.5-

[1]) Knorr. Ann. 238. 132.

pyrazolem]. Te dwie ostatnie prace są właśnie przedmiotem niniejszej publikacjj.

Badania na tych dwu przypadkach wykazały, że przebiegi procesów kondensacyjnych nie są, jak początkowo przypuszczano, tak proste i w konsekwencji swej rzuciły nowe światło na budowę produktów zagęszczeń powstających w tych procesach.

Na podstawie szeregu przeprowadzonych doświadczeń stwierdzono, że w większości przypadków najpomyślniejsze rezultaty otrzymuje się przez ogrzewanie roztartych materjałów wyjściowych wziętych w ilościach równocząsteczkowych.

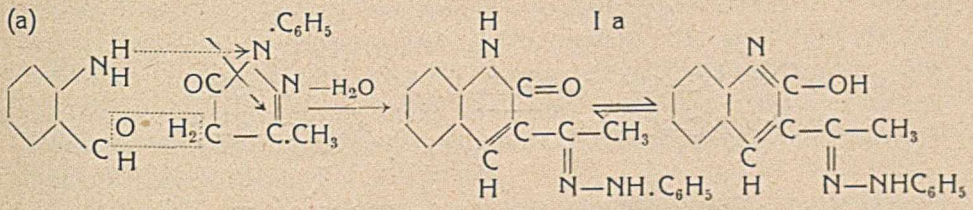
Mniej zadowalniające wyniki osiągnięto, o ile chodzi o ilości powstałych produktów, prowadząc procesy w roztworach np. w alkoholu, benzenie, ksylenie, nitrobenzenie i kwasie octowym.

Temperatury, w których przebiegały reakcje kondensacyjne, różne dla obu wspomnianych wyżej pochodnych okso-5-[dwuhydro-4.5-pyrazolów] wywierały decydujący wpływ na jakość powstających wytworów. Zmieniając granice temperatur, a także czas trwania ogrzewania można było uzyskać efekt ten, że produktem głównym mógł być wytwór ten lub ów.

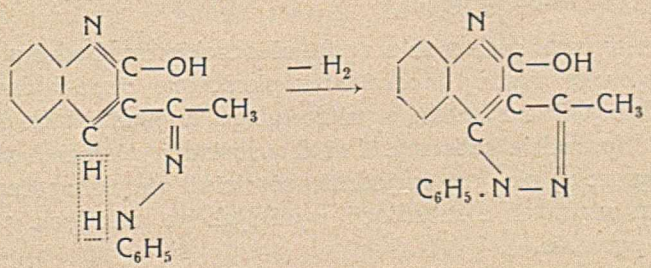
Ogółem w procesach kondensacyjnych fenylo-1-metylo-3-okso-5-[dwuhydro-4.5-pyrazolu] z *o*-aminobenzaldehydem zaobserwowano powstawanie trzech wytworów i tyleż przy kondensacji [chloro-2'-fenylo]-1-metylo-3-okso-5-[dwuhydro-4.5-pyrazolu].

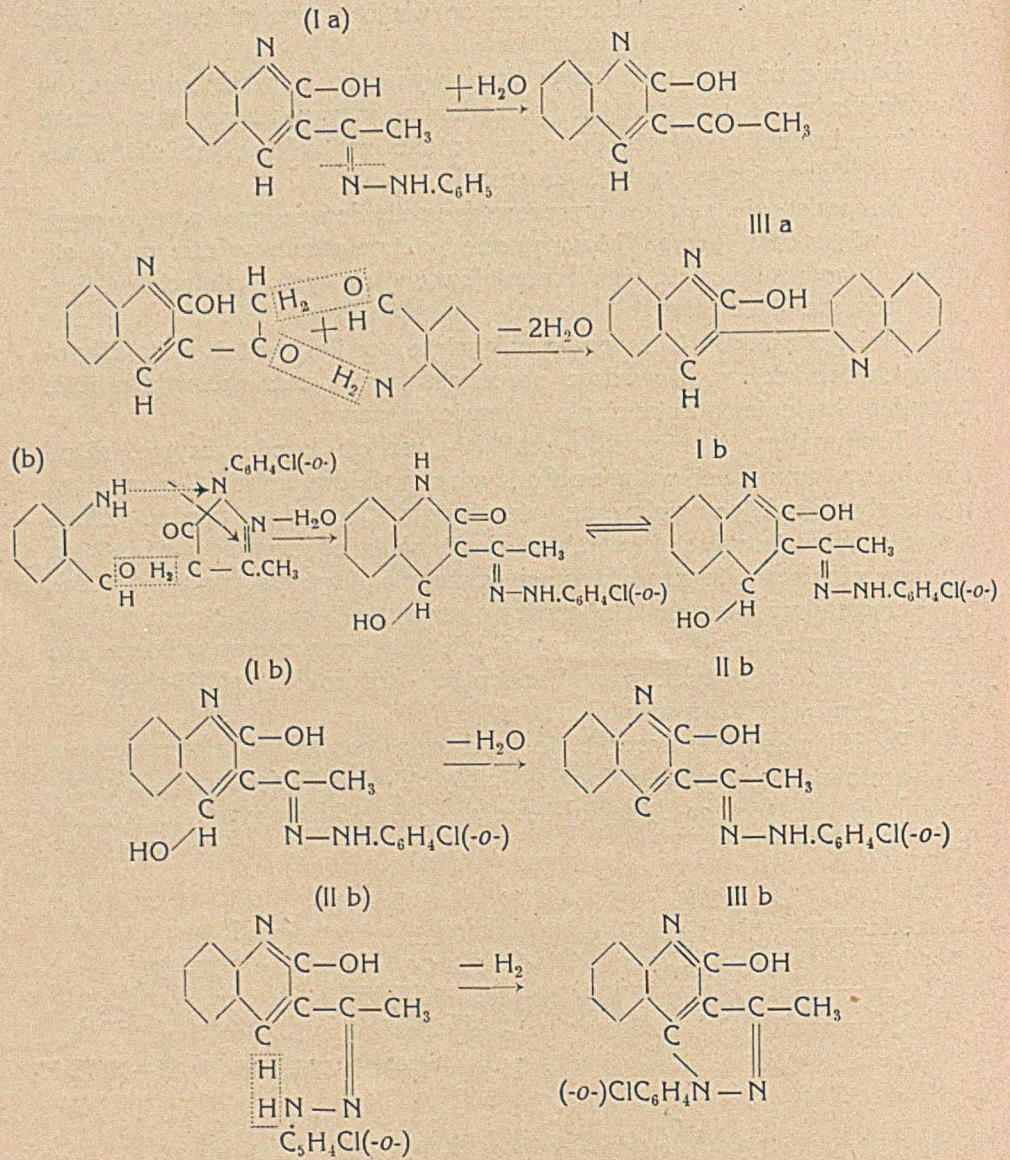
Poniżej podajemy zestawienie produktów powstałych z zagęszczania się *o*-aminobenzaldehydu z fenylo-1-metylo-3-okso-5-[dwuhydro-4.5-pyrazolem] (a) i z [chloro-2'-fenylo]-1-metylo-3-okso-5-[dwuhydro-4.5-pyrazolem] (b).

(a)



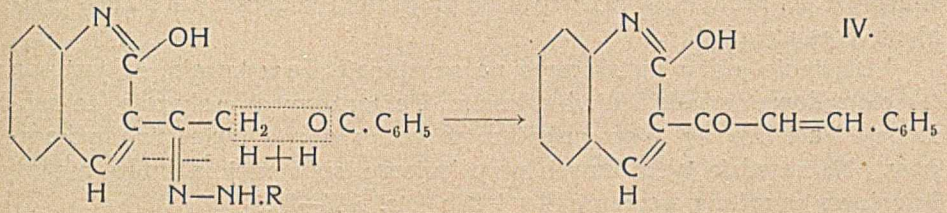
(I a) II a





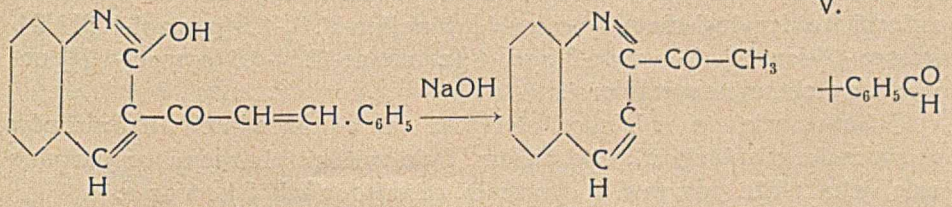
Uderza w tem zestawieniu zgoła nieoczekiwana budowa wytworów kondensacyjnych; między innemi brak pierścienia okso-5-[dwuhydro-4,5-pyrazolu], który jak z badań wynikło ulega w warunkach kondensacji rozpadowi. Wprawdzie substacje II a i III b posiadają pierścień okso-5-[dwuhydro-4,5-pyrazolu] nie jest to jednak pierścień pierwotny, lecz powstały w procesach wtórnych z substancji wynikłych po pęknięciu pierwotnego pierścienia pyrazolu.

Budowę związku I a i II b wyświetlono na drodze rozszczepiań benzaldehydem, przeprowadzonych pod ciśnieniem i w wyższej temperaturze. W obu wypadkach powstał jeden i ten sam związek, a mianowicie styryloksy-2-chinolino-3]-keton (rodnik $C_6H_5 . CH = CH$—nazwaliśmy styrylem).



IV.

Konstytucję związku IV dotychczas nieznanego ustalono na tej zasadzie, że rozszczepienie ługiem związku IV daje benzaldehyd i metylo-[oksy-2-chinolino-3]-keton:



V.

identyczny z otrzymanym przez Friedländera i Göhringa[1]).

Obserwacja wskazywała, że w substancjach I a i II b układ metylo-[oksy-2-chinolino-3]-ketonu stanowi rdzeń do którego pozostała część drobin jest przyłączona — a równocześnie nasunęła myśl zsyntetyzowania produktów I a i II b na innej drodze a mianowicie z metylo-[oksy-2-chinolino-3]-ketonu i fenylohydrazyny, względnie *o*-chloro-fenylohydrazyny. Istotnie, przeprowadzone w tym kierunku próby zostały uwieńczone pomyślnym skutkiem i potwierdziły w zupełności słuszność podanych uprzednio wzorów. W świetle tego substancje I a i II b okazały się [metylo-(oksy-2-chinolino-3)-ketonu]-fenylohydrazonem i metylo-(oksy-2-chinolino-3)-ketonu]-[chloro-2'-fenylohydrazonem].

Dalszą analogję produktów kondensacyjnych zauważamy w wytworach II a i III b ciałach zasadowego charakteru, powstających obok wyżej omówionych hydrazonów w kondensacjach, prowadzonych powyżej 200°C.

Ciała te rozpatrywano początkowo jako stereoizomery hydrazonów I a i II b.

Pojmowaniu takiemu ich konstytucji przeczyły własności tych ciał. Okazują one nadzwyczajną odporność względem szeregu czynników rozszczepiających, którym znane hydrazony nader łatwo ulegają; kwas sol-

[1]) Friedländer i Göhring. Ber. d. d. chem. Ges. XVI. 1883.

ny [1]), benzaldehyd [2]) lub formaldehyd nawet w temperaturach wyższych pod ciśnieniem w zupełności nie atakują substancji.

Dymiący kwas siarkowy powoduje jedynie sulfonowanie. Bromowanie w przeciwieństwie do zaobserbowanego u znanych hydrazonów wytwarzania się produktów mazistych na przypadku substancji II a i III b przebiega zupełnie gładko.

Działanie jodku metylowego na substancję II a wykazało, że jest ona trzeciorzędową zasadą. Liczby analiz elementarnych wskazują, że substancje II a i III b są nieco uboższe w wodór od odpowiednich hydrazonów. Na zasadzie tych danych przypisujemy substancjom budowę pierścieniową wyrażoną wzorami: II a i III b (str. 327—8).

Według tego są one nowemi typami połączeń heterocyklowych pochodnemi równocześnie chinoliny i pyrazolu; dla odróżnienia ich od pyrazolochinolin, połączeń pochodnych układu wyrażonego wzorem III (str.326) otrzymanych w przypadku użycia do kondensacji kilku innych pyrazolów związki II a fenylo-1-metylo-3-oksy-4-[(chinolino-3'.4')-4.5-(pyrazol-1.2)] i III b [chloro - 2'-fenylo] - 1 - metylo-3-oksy-4-[(chinolino-3'.4')-4.5-(pyrazol-1.2)] nazwaliśmy chinolinopyrazolami.

Substancje te zdołano otrzymać z odpowiednich hydrazonów w procesie utleniania nitrobenzenem. Działanie nitrobenzenu przypomina rolę, jaką tenże odgrywa w syntezach chinolinowych Skraupa.

Kondensacja [chloro-2'-fenylo]-1-metylo-3-okso-5-[dwuhydro-4,5-pyrazolu] z *o*-aminobenzaldehydem w temperaturze około 130° prowadzi do powstania związku, któremu przypisujemy budowę wyrażoną wzorem I b (str. 328). Substancja jest produktem jednej cząsteczki aminobenzaldehydu i jednej cząsteczki [chloro-2'-fenylo]-1-metylo-3-okso-5-[dwuhydro-4,5-pyrazolu] i jak to wzór wskazuje jest [metylo-(dwuoksy-2,4-dwuhydro-3,4-chinolino-3)-ketonu]-[chloro-2'-fenylohydrazonem].

Związek posiada charakter amfoteryczny. Ogrzewany powyżej punktu topliwości lub w bezwodnym kwasie octowym przechodzi z łatwością, tracąc jedną cząsteczkę wody, w związek III b t.j. [metylo-(oksy-2-chinolino-3)-ketonu-[chloro-2'-fenylohydrazon]. Ogrzewany z ługami ulega częściowemu rozpadowi z wydzieleniem między innemi *o*-aminobenzaldehydu częściowo zaś przechodzi w związek III b.

Związku analogicznej budowy w przypadku użycia do kondensacji z *o*-aminobenzaldehydem fenylo-1-metylo-3-okso-5-[dwuhydro-4.5-pyrazolu] nie zdołano wyodrębnić. Ze zmian, jakim ulega zewnętrzny wygląd masy reagującej, można wysunąć wniosek, że związek tego rodzaju i w tym przy-

[1]) E. Fischer, B. 22, 3218 (1889).
[2]) Herzfeld, B. 28, 442 (1895).
Fischer, A. 288, 144 (1895).
„ B. 35, 2000 (1902).

padku przejściowo powstaje, dzięki jednakowoż dalszemu przebiegowi procesu zagęszczania nie daje się jako taki wyodrębnić.

W kondensacji fenylo-1-metylo-3-okso-5-[dwuhydro-4.5-pyrazolu] z *o*-aminobenzaldehydem, prowadzonej w temperaturze powyżej 200°C, obok dwu produktów I a i II b powstaje związek III a zasadowego charakteru, który, jak wzór III a wskazuje, jest oksy-2'-dwuchinolilem-2-3'.

Budowę tego związku wyświetlono drogą redukcji grupy wodorotlenowej, destylując substancję nad pyłem cynkowym w strumieniu wodoru i przeprowadzając ją w ten sposób w dwuchinolil-2-3' otrzymany syntetycznie przez Carlier i Einhorna[1]).

Powstawanie oksy-2'-dwuchinolilu-2-3' tłumaczy się tem, że w temperaturach, w których kondensację prowadzono, pewne ilości o-aminobenzaldehydu, które nie brały udziału w procesie kondensacyjnym, działają rozszczepiająco na wytworzony zrazu hydrazon (wzór I a) w sposób analogiczny do działania benzaldehydu, o czem wyżej była wzmianka. Wynikły z rozszczepienia metylo-[oksy-2-chinolino-3]-keton kondensuje się następnie ze znajdującym się w stopie *o*-aminobenzaldehydem, dając oksy-2'-dwuchinolil-2-3'.

Słuszność tego poglądu znajduje poparcie w tem, że udało się wytworzyć ów oksy-2'-dwuchinolil z metylo-(oksy-2-chinolino-3)-ketonu i *o*-aminobenzaldehydu przez stopienie w wyższej temperaturze.

Bliskie pokrewieństwo pochodnych okso-5-[dwuhydro-4,5-pyrazolów] użytych do kondensacji ujawniło się, jak to z zestawienia na str. 327—8 widać, w daleko posuniętej analogji. Nie jest ona jednak zupełna, dotyczy jedynie produktów I a, II b, II a i III b. Pozostałe dwa wytwory I b i III a nie mają swoich analogów.

Wspólne obu pyrazolom jest rozpadanie się ich pierścienia wskutek rozszczepiającego działania *o*-aminobenzaldehydu. W literaturze nie znajduje się żadnej wzmianki o rozszczepiającem działaniu *o*-aminobenzaldehydu. Jak z powyższego wynika działanie to musi być nader silne, skoro ulega mu tak trwały układ pierścieniowy, jakim jest niewątpliwie układ fenylo-1-metylo-3-okso-5-[dwuhydro-4,5-pyrazolu] i [chloro-2'-fenylo]-1-metylo-3-okso-5-[dwuhydro-4,5-pyrazolu].

Oba powyższe pyrazole reprezentują te pochodne okso-5-dwuhydro-4,5-pyrazolu, które w przeciwieństwie do innych nie reagują w kierunku wytworzenia pyrazolochinolin, o których będzie mowa w następnej publikacji.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. XXIII, 1895

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.

(wykonał A. Musierowicz).

Fenylo-1-metylo-3-okso-5-[dwuhydro-4,5-pyrazol].

Otrzymywano metodą Knorra[1]), działając równocząsteczkowemi ilościami fenylohydrazyny na ester acetylooctowy w temperaturze łaźni wodnej.

Aldehyd o-aminobenzoesowy.

Aldehyd *o*-aminobenzoesowy otrzymywano przez redukcję siarczanem żelazawym aldehydu *o*-nitrobenzoesowego[2]) w środowisku amonjakalnem.

[Metylo-(oksy-2-chinolino-3)-ketonu]-fenylohydrazon. (I a).

[Metylo-(oksy-2-chinolino-3)-ketonu]-fenylohydrazon powstaje przy bezpośredniem stapianiu do temperatury 140°C lub długotrwałem gotowaniu w alkoholu etylowym równomolekularnych ilości *o*-aminobenzaldehydu i fenylo-1-metylo-3-okso-5-[dwuhydro-4,5-pyrazolu]. Fenylohydrazon (I a) otrzymano również syntetycznie z metylo-oksy-2-chinolino-3-ketonu przez kondensację z fenylohydrazyną.

0,1402 g sub.: 0,3784 g CO_2 i 0,07 g H_2O
0,1440 „ „ 0,3918 „ CO_2 i 0,072 „ H_2O
0,1349 „ „ 18,6 cm³ N_2 (16° C i 721 mm)
0,1545 „ „ 21,0 „ N_2 (16° C i 721 mm)

$C_{17}H_{15}N_3O$ obliczono: C — 73,6%; H — 5,42%; N — 15,16%
znaleziono: C — 73,6%; H — 5,66%; N — 15,44%
„ C — 73,74%; H — 5,57%; N — 15,23%

Ciężar drobinowy oznaczono metodą ebuljoskopową w aparacie Ruppa, używając jako rozpuszczalnika anilinę.

0,41 g; L—11,5 cm³; $\Delta = 0,47°$ C i K = 3600
Oblicza się dla $C_{17}H_{15}N_3O$: 277
Znaleziono: 274

Metylo-oksy-2-chinolino-3-ketonu-fenylohydrazon (I a), topi się w temperaturze 236° C i jest światłoczuły[3]). Rozpuszcza się trudno: w acetonie, chloroformie, alkoholu metylowym, alkoholu etylowym, benzenie; łatwo w anilinie i kwasie octowym. Z alkoholu etylowego krystalizuje w postaci żółtych blaszek przy utlenieniu CrO_3 w kwasie octowym zachodzi hydroliza i otrzymuje się metylo-(oksy-2-chinolino-3)-keton.

---

[1]) Knorr, Ann. 238, 132.
[2]) Niementowski. Roczn. Akad. Um. Tom XLVI. Serja A., str. 88.
Friedländer, Ber. XVI, 2572. Ber. XVII, 456.
[3]) Stolbe, Ber. 46, 2887.
Busch, Ber. 47, 3277. Ber. 49, 2545.

Styrylo-(oksy-2-chinolino-3)-keton (str. 329).

Otrzymano przy rozszczepieniu [metylo-(oksy-2-chinolino-3)-ketonu]-fenylohydrazonu działaniem benzaldehydu względnie w analogicznym rozszczepieniu [metylo-(oksy-2-chinolino-3)-ketonu]-[chloro-2'-fenylohydrazonu] (Tomasik).

Rozszczepienie przeprowadzano pod ciśnieniem, ogrzewając 2 g substancji (I a, II b) z 4 g benzaldehydu w ciągu trzech godzin w zatopionej rurze do temperatury 200° C. Po otwarciu rury zawartość wymywano eterem, nierozpuszczoną pozostałość krystalizowano z alkoholu, otrzymując w rezultacie produkt w postaci żółtych igiełek o punkcie topliwości 269° C.

0,1594 g sub.: 0,46 g CO_2 i 0,0698 g H_2O
0,2021 „ „ : 0,3 cm^3 N_2 (20,5° C 741 mm)
$C_{18}H_{13}NO_2$ obliczono: C — 78,54%; H 4,73%; N — 5,10%
znaleziono: C — 78,87%; H 4,90%; N — 5,20%

Styrylo-[oksy-2-chinolino-3]-keton ogrzewany w rozczynie ługu rozpada się na benzaldehyd i metylo-(oksy-2-chinolino-3)-keton.

Fenylo-1-metylo-3-oksy-4-[(chinolino-3'.4')-4,5-(pyrazol-1,2)] (II a).

Związek powyższy jest jednym z produktów kondensacji *o*-aminobenzaldehydu i fenylo-1-metylo-3-okso-5-[dwuhydro-4,5-pyrazolu] w temperaturze 265° C. Otrzymuje się go z [metylo-(okso-2-chinolino-3)-ketonu]-fenylohydrazonu (str. 327 wz. I a) przez gotowanie w nitrobenzenie. Pod wpływem utleniającego działania nitrobenzenu następuje zamknięcie pierścienia. Budowę fenylo-1-metylo-3-oksy-4-[(chinolino-3'-4')-4,5-(pyrazolu-1,2)] wyraża wzór II a str. 327.

0,1615 g sub.: 0,4403 CO_2 i 0,0703 g H_2O
0,1748 „ „ : 0,4754 CO_2 i 0,0788 „ H_2O
0,1349 „ „ ; 18,6 cm^3 N_2 (16° C — i 721 mm)
0,1545 „ „ ; 21,0 „ N_2 (16° C — i 721 mm)
$C_{17}H_{13}N_3O$ obliczono: C — 74,18%; H — 4,73%; N — 15,29%
znaleziono: C — 74,25%; H — 4,98%; N — 15,23%
„ C — 74,50%; H — 4,86%; N — 15,44%

Ciężar drobinowy oznaczono metodą ebuljoskopową w aparacie Ruppa.

0,111 g; L — 7,13 cm^3 alkoh. metyl.; Δ — 0,05°C; K — 880
0,208 „; L — 7,10 „ acetonu ; Δ — 0,19°C; K — 1710
0,256 „; L —15,00 „ aniliny ; Δ — 0,24°C; K — 3600
Oblicza się dla $C_{17}H_{13}N_3O$: 275
Znaleziono : 256, 274, 264.

Substancja (II a) rozpuszcza się łatwo: w acetonie, fenylohydrazynie, kwasie octowym, kwasie siarkowym, alkoholu etylowym. Z ostatniego

rozpuszczalnika, po oziębieniu substancja krystalizuje w postaci białych igieł o punkcie topliwości 273° C.

Z silnie kwaśnych roztworów wypada wolna zasada już po dodaniu niewielkiej ilości wody. Substancja II a tworzy więc sole łatwo ulegające hydrolizie. W ługach i amonjaku zasada nie rozpuszcza się. Substancja nie rozszczepia się przy długotrwałem ogrzewaniu w HCl w rurach zatopionych w temperaturze 265°. Również nie zauważono zmian przy długotrwałem ogrzewaniu zasady z 75% H_2SO_4. Zasada łatwo się bromuje (w zależności od warunków bromowania otrzymano: jednobromopochodną o p. t. 370—371° C. i dwubromopochodną o p. t. 284° C). Bromopochodne w zachowaniu się względem kwasów i ługów wykazują zupełną analogję do fenylo-1-metylo-3-oksy-4-[(chinolino-3'-4')-4,5-(pyrazolu-1,2)] i nitrują się (przy nitrowaniu mieszaniną nitrującą otrzymano trójnitropochodną o punkcie topliwości 301° C, krystalizującą w postaci blaszek o żółtym odcieniu). Substancja II a metyluje się dopiero w wyższych temperaturach. Ługi nie rozszczepiają substancji II a. Przy utlenianiu substancji IIa bezwodnikiem kwasu chromowego w środowisku bezwodnego kwasu octowego otrzymuje się bliżej niezbadany kwas o wzorze: $C_{13}H_9N_3O_3$ i p. t. 219° C.

Chlorowodorek substancji II a.

Substancję II a rozpuszczano na gorąco w HCl o c. w. 1,19 i pozostawiano roztwór do krystalizacji. Wykrystalizowany chlorowodorek zebrano na sączku i wysuszono do stałej wagi na powietrzu. Chlorowodorek krystalizuje w postaci igiełek o p. t. 273° C.

0,3174 g chlorowodorku zużyło 10 cm³ 1,10 n NaOH, oraz dało 0,14 g AgCl

$C_{17}H_{13}N_3O.HCl$ obliczono: Cl 11,71%

znaleziono: Cl 11,47%

„ Cl 11,21%

Jodometylat substancji II a.

0,6 g substancji II a, 1,5 cm³ CH_3J i 1,5 cm³ alkoholu metylowego ogrzewano w rurze zatopionej początkowo w temperaturze 100° (jedna godzina), a następnie 16 godzin w temperaturze 165° C. Produkt metylowania krystalizuje z alkoholu etylowego w postaci blaszkowatych skupień o lekko żółtawym odcieniu p. t. 273° C.

0,199 g sub. : 17,2 cm³ N_2 (18°C — 733 mm)

0,1428 „ „ : 0,0811 g AgJ (metodą Cariusa)

$C_{17}H_{13}N_3O.CH_3J$ obliczono: N — 10,07% J — 30,45%

znaleziono: N — 9,78% J — 30,69%

Oksy-2'-(dwuchinolil-2,3').

Oksy-2'-(dwuchinolil-2,3') jest jednym z produktów kondensacji *o*-aminobenzaldehydu i fenylo-1-metylo-3-okso-5-[dwuhydro-4,5-pyrazolu]

w 265° C. Otrzymano go również przez bezpośrednie zagęszczanie metylo-(oksy-2-chinolino-3)-ketonu z *o*-aminobenzaldehydem w 265° C przy bezpośredniem ogrzewaniu lub we wrzącym alkoholu, do którego dodano kroplę ługu sodowego.

0,2568 g sub. : 0,7470 g CO_2 i 0,1105 g H_2O
0,2021 „ „ : 18,6 $cm^3 N_2$ (21,5°C — 741 mm)
$C_{18}H_{12}N_2O$ obliczono: C — 79,4% H — 4,4%; N — 10,3%
znaleziono: C — 79,35% H — 4,76%; N — 10,26%

Ciężar drobiny oznaczono metodą ebuljoskopową w aparacie Ruppa, używając jako rozpuszczalnika anilinę i kwas octowy.

0,410 g; L — 15,4 cm^3 anilíny; Δ = 0,37°C; K — 3600;
0,263 g; L — 24,32 cm^3 kw. octow.; Δ = 0,12°C; K — 3000;
Oblicza się dla $C_{18}H_{12}N_2O$; (wz. str. 328) : 272
znaleziono: 259, 270

Oksy-2'-dwuchinolil (wz. III a) rozpuszcza się trudno w alkoholu, benzenie, toluenie; łatwo natomiast w takich rozpuszczalnikach jak: nitrobenzen, pirydyna, chinolina, anilina i t. d.

Substancja III a wykrystalizowana z alkoholu etylowego, względnie z aniliny przedstawia igły o zielonkawym odcieniu i p. t. 313° C.

Roztwór zasady (III a) w alkoholu okazuje fioletową fluorescencję. Niektóre sole substancji III a okazują w roztworach alkoholowych zieloną fluorescencję. Oksy-2'-dwuchinolil-2,3' okazuje własności zasadowe; sole jego nie ulegają łatwo hydrolizie. Sól kwasu żelazocyjanowodorowego krystalizuje w postaci igieł o p. t. 335° C. Pikrynjan zasady topi się w 278°—279° C.

Wolna zasada nie acetyluje się, natomiast łatwo ulega sulfonowaniu. Przedestylowana w strumieniu wodoru z pyłem cynkowym daje produkt macierzysty 2-3'-dwuchinolil.

Azotan oksy-2'-(dwuchinolilu-2,3').

Zasadę rozpuszczano w rozcieńczonym kwasie azotowym i pozostawiano roztwór do krystalizacji. Wykrystalizowany azotan wysuszono do stałej wagi w eksykatorze, a następnie w 100° C. i poddano rozbiorowi:

0,218 g sub.: 14 cm^3 N_2 (16°C — 727 mm)
$C_{18}H_{12}N_2O \cdot HNO_3$ obliczono: N — 12,5%
znaleziono: N — 12,36%

Azotan substancji krystalizuje w postaci żółtych, drobnych igieł o p. t. 325° C.

Siarczan oksy-2'-(dwuchinolilu-2,3').

0,8 g oksy-2'-(dwuchinolilu-2,3') rozpuszczano na gorąco w 50 cm^3 wody, zawierającej 10 cm^3 stężonego kwasu siarkowego. Roztwór przesączano i pozostawiano do krystalizacji. Po oziębianiu krvstalizuje się

obficie siarczan zasady w postaci blaszek o żółtej barwie i p. t. 299° C.

Siarczan oksy-2'-(dwuchinolilu-2,3')-krystalizuje z trzema drobinami wody, które traci w temperaturze 125° C.

Z 0,261 g siarczanu wysuszonego w 125° C otrzymano: 0,1568 g $BaSO_4$ (metodą Cariusa).

$C_{18}H_{12}N_2O \cdot H_2SO_4$ obliczono: H_2SO_4 — 25,4%

znaleziono: H_2SO_4 — 25,3%

Chlorowodorek oksy-2'-(dwuchinolilu-2,3').

Zasadę o p. t. 313° C rozpuszczano we wrzącym rozcieńczonym kwasie solnym, roztwór pozostawiano do krystalizacji. Chlorowodorek oksy-2'-dwuchinolilu-2,3' krystalizuje w postaci żółtych igieł, łatwo rozpuszczalnych w wodzie. Chlorowodorek nie ma określonego p. t., a zaczyna się rozkładać w 256° C. W roztworze alkoholu etylowego okazuje on zieloną fluorescencję. Chlorowodorek oksy-2'-dwuchinolilu-2,3'-krystalizuje z trzema drobinami wody, które traci w temperaturze 100° C względnie nad chlorkiem wapnia.

0,3722 g chlorowodorku wysuszonego w 100° zużyło: 11,89 cm^3 1/10 n NaOH.

$C_{18}H_{11}N_2O \cdot HCl$ obliczono: HCl — 11,83%

znaleziono: HCl — 11,64%

Jodometylat oksy-2'-(dwuchinolilu-2.3').

0,8 g sub. o p. t. 313° C, 2 g jodku metylowego i 2 cm^3 alkoholu metylowego ogrzewano w ciągu 20 godzin w rurze zatopionej na łaźni wodnej. Produkt metylowania zebrano na sączku, przemyto eterem i wysuszono. Otrzymany jodometylat krystalizuje w postaci brunatnych blaszek o p. t. 295° C trudno rozpuszczających się w alkoholu, acetonie, toluenie i nitrobenzenie. Roztwór jodometylatu w alkoholu metylowym okazuje słabą zieloną fluorescencję.

Z 0,1594 g jodometylatu otrzymano: 0,0920 g AgJ (metodą Cariusa)

$C_{18}H_{13}N_2O \cdot CH_3J$ obliczono: J — 30,67%

znaleziono: J — 30,81%

Chloroplatynjan oksy-2'-(dwuchinolilu-2.3').

Oksy-2'-dwuchinolil-2.3' rozpuszczano na gorąco w kwasie solnym i roztwór zadano małym nadmiarem chlorku platynowego. Strącony żółty osad soli platynowej przemyto 3% kwasem solnym i wysuszono do stałej wagi w eksykatorze próżniowym.

0,021212 g sub.: 0,004351 g platyny (mikroanaliza)

$C_{36}H_{24}N_4O_2 \cdot H_2PtCl_2$ obliczono: Pt — 20,46%

znaleziono: Pt — 20,54%

Monosulfokwas oksy-2'-(dwuchinolilu-2,3').

3 g oksy-2'-dwuchinolylu-2,3' zadano 45 g H_2SO_4 o c. w. 1,84 i ogrzewano do temperatury 225° C 15 minut. Po rozcieńczeniu wodą

i oziębieniu z roztworu wypada krystaliczny żółty osad monosulfokwasu.

0,545 g monosulfokwasu zużyło 16,2 cm³ 1/10 n NaOH
$C_{18}H_{11}N_2O \cdot HSO_3$ obliczono: S — 9.1%
znaleziono: S — 9,2%

2,3'-dwuchinolil.

2,3'-dwuchinolil otrzymano przez destylację z pyłem cynkowym w strumieniu wodoru oksy-2'-dwuchinolilu-2,3'.

2,3'-dwuchinolil krystalizuje z alkoholu w postaci igieł o p. t. 174° C.

0,1113 g sub.: 0,3445 g CO_2 i 0,0500 g H_2O
0,1130 „ „ 10,6 cm³ N_2 (18°C — 744 mm)
$C_{18}H_{12}N_2$ — obliczono: C — 84,4%; H — 4,7%; N — 10,9%
znaleziono: C — 84,41%; H — 5,0%; N — 10,68%

Ciężar drobinowy oznaczono metodą ebuljoskopową w aparacie Ruppa, używając jako rozpuszczalnika benzenu.

0,209 g sub.; L — 12,6 cm³ benzenu; Δ — 0,19°C; K — 3200;
oblicza się dla $C_{18}H_{12}N_2$: 256
znaleziono: 279

Otrzymany na powyższej drodze 2,3'-dwuchinolil zachowuje się zupełnie analogicznie jak 2,3'-dwuchinolil, otrzymany według metody Carlier i Einhorna [1]).

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA II.

(wykonał Z. Tomasik).

Materjały wyjściowe: chloro-2'-fenylo-1-metylo-3-okso-5-dwuhydro-4,5-pyrazol przygotowano działaniem *o*-chlorofenylohydrazyny [2]) na acetylooctan etylowy, w roztworze 50% kwasu octowego. Preparat krystalizowany z alkoholu topił się w temperaturze 199° C [3]).

O-aminobenzaldehyd wytwarzano przez redukcję *o*-nitrobenzaldehydu siarczanem żalazawym w amonjakalnym roztworze. Do kondensacji używano zarówno pierwszych porcyj krystalicznych ekstraktów eterowych, a również i porcyj, pochodzących z wysalania wodnych roztworów *o*-aminobenzaldehydu. Kondensację prowadzono na składnikach, wziętych w ilościach równocząsteczkowych, na drodze suchej i w roztworach; stwierdzono jednak, że pierwsze przebiegają korzystniej. W rezultacie szeregu prób zauważono, że w przebiegu kondensacji można rozróżnić trzy fazy reagowania: fazę pierwszą spieniania się masy z przybraniem zabarwienia wiśniowego, wymagającą temperatury od 135—150° C; fazę

[1]) Ber. 23, 2895.
[2]) Hewigt, Jour. of. the chem. Soc. 59, 209.
[3]) Patrz osobna publikacja.

drugą — przejścia masy czerwonej w jasnoszarą, w temperaturze od 180—190° C; w końcu fazę trzecią, w której masa stapia się ponownie przy równoczesnem silnem wydzielaniu produktów lotnych, powstałych z rozkładu substancyj reagujących.

Zewnętrzny wygląd masy reagującej, z którego orjentowano się o przebiegu kondensacji zależy szczególnie od jakości *o*-aminobenzaldehydu. Biorąc *o*-aminobenzaldehyd krystaliczny o. p. 40°C można doskonale uchwycić momenty przechodzenia jednych faz w drugie. Aminobenzaldehyd, pochodzący z wysalania lub ekstraktów eterowych sprawia, że granice między momentem spieniania się, wytworzenia wiśniowego stopu, oraz przejścia tegoż w stop barwy szarej zanikają.

[Metylo-(dwuoksy-2,4-dwuhydro-3,4-chinolino-3)-ketonu]-[chloro-2'-fenylohydrazon] (wzór I b).

Równocząsteczkowe ilości [chloro-2'-fenylo]-1-metylo-3-okso-5-[dwuhydro-4,5-pyrazolu] i *o*-aminobenzaldehydu, uprzednio dokładnie roztarte, umieszczano w suszarce i ogrzewano zwolna w temperaturze ok. 150° C.

W pewnym momencie masa zaczyna się nadtapiać, spieniać, a stop przybierać zabarwienie ceglasto-czerwone. Wówczas, nie czekając aż suszarka ostygnie kolbę z której przeprowadzono kondensację wyjmowano, stop wykruszano i rozcierano w moździerzu, a następnie zadawano 96% alkoholem (w ilości 300 cm^3 na 10 g stopu). Stop rozpuszcza się łatwo w alkoholu, z którego krystalizuje substancja I b w postaci bezbarwnych igieł o p.t. 184°C. Ta forma substancji I b rozpuszcza się w alkoholu znacznie trudniej. Podgęszczanie ługów alkoholowych prowadzi do otrzymania dalszych krystalizacji substancji I b.

We frakcjach ostatnich otrzymuje się także związek o p. t. 280°C t.j.[metylo-(oksy-2-chinolino-3)-ketonu]-[chloro-2'-fenylohydrazon] (wz. II b str. 328). Wydatek substancji I b wynosi ok. 80%; produktu o p. t. 280°C (II b) ok. 10%; 10% pozostaje w ługach alkoholowych, tworząc po odpędzeniu rozpuszczalnika oleistą ciecz, krzepnącą po dłuższym czasie w przezroczystą, szklistą masę barwy wiśniowej. Substancja I b krystalizowana z alkoholu, wysuszona na powietrzu w spalaniach dała następujące liczby:

4,982 mg sub.: 11,32 mg CO_2 i 2,377 mg H_2O
4,984 „ „ 11,28 „ CO_2 i 2,23 „ H_2O
0,1399 g sub.: 15,8 cm^3 N_2 (21,8° C — 731,2 mm).
$C_{17}H_{16}N_3O_2HCl$ — obliczono: C — 61,91%; H — 4,85%; N — 12,75%
znaleziono: C — 61,99%; H — 4,77%; N — 12,35%
znaleziono: C — 61,75%; H — 5,00%; N — —

Substancja I b krystalizuje w postaci bezbarnych igiełek; rozpuszcza się za ogrzaniem zarówno w ługach jak i kwasach. Ogrzewana z bezwodnym kwasem octowym przechodzi w substancję II b. Działanie kwasu octowego polega w tym wypadku na odłączeniu wody ze związku I b.

Substancja I b gotowana w rozcieńczonych ługach ulega częściowo hydrolizie, częściowo zaś przechodzi w związek IIb. Z produktów hydrolizy wyosobniono drogą destylacji w strumieniu pary wodnej *o*-aminobenzaldehyd.

[Metylo-(oksy-2-chinolino-3)-ketonu]-[chloro-2'-fenylohydrazon].

[Metylo-(oksy-2-chinolino-3)-ketonu]-[chloro-2'-fenylohydrazon], (wzór II b. str. 328) tworzy się w drugiej fazie kondensacji, a mianowicie gdy początkowo powstały stop czerwony, zwolna podnosząc temperaturę, ogrzewa się przez pół godziny w 180—190°C. Stop przybiera zabarwienie jasno szare. Dłuższe utrzymywanie masy reagującej w temperaturze 290°C powoduje rozkład materjałów. Masę po przereagowaniu rozcierano w moździerzu i wygotowywano alkoholem (na 10 gr stopu ok. 300 cm^2 alkoholu). Pozostałość nierozpuszczoną w ilości 70% w stosunku do zużytych do reakcji produktów, krystalizowano kilkakrotnie z bezwodnego kwasu octowego, otrzymując ostatecznie produkt o p. t. 280°C. Substancja II b wysuszona na powietrzu dała w spalaniach następujące liczby:

0,140 g sub.: 0,3345 g CO_2 i 0,062 g H_2O
4,417 mg sub.: 10,53 mg CO_2 i 18,55 mg H_2O
0,1123 g sub.: 13,8 cm^3 N_2 (18,5°C — 734,3 mm)
$C_{17}H_{14}N_3NCl$: obliczono: C — 65,49%; H — 4,49% i N — 13,5%
znaleziono: C — 65,3%; H — 4,95% i N — 13,38%
znaleziono: C — 65,1%; H — 4,70% i N — —

Substancja II b krystalizuje w drobnych igiełkach, które, o ile krystalizują z alkoholu lub pirydyny, są bezbarwne i tworzą masą podobną do bibuły. Substancja II b topi się z rozkładem w temperaturze 280°C; jest rozpuszczalna łatwo w nitrobenzenie, pirydynie, trudniej w kwasie octowym, trudno w alkoholu.

Związek II b otrzymano również na innych drogach, a mianowicie z substancji I b, a także z metylo-oksy-2-chinolino-3-ketonu otrzymanego syntetycznie metodą Friedländera i Göhringa[1]) i *o*-chlorofenylohydrazyny.

Te metody jednak nie przedstawiają żadnych korzyści w porównaniu z metodą, opisaną na wstępie, która prowadzi do celu szybciej i daje produkt w większym wydatku.

Chlorowodorek substancji II b.

Chlorowodorek substancji II b przygotowano, zadając substancję II b stężonym kwasem solnym w nadmiarze, a następnie dodawano tyle alkoholu aby po zagotowaniu otrzymać klarowny roztwór. Po pewnym czasie z roztworu oziębionego, krystalizuje chlorowodorek substancji II b w postaci żółtych igieł o p. t. 280°C.

[1]) Ber. 16, 1883.

0,3328 g chlorowodorku zużyło 9.55 cm³ 1/10 n NaOH
$C_{17}H_{14}ON_3Cl \cdot HCl$ obliczono: HCl 10,53%
znaleziono: HCl 10,45%

Chlorowodorek substancji II b jest nietrwały. Pod działaniem wody ulega hydrolizie.

Acetylowanie substancji II b.

Związek II b acetyluje się trudno. Bezwodny kwas octowy na substancję nie działa, dopiero dłuższe gotowanie z nadmiarem bezwodnika octowego powoduje zmiany substancji. W zależności od czasu działania bezwodnika octowego powstają trzy produkty o p. t.: 262° C, 236° C i 239° C.

Produkt o p. t. 262° C jest związkiem powstałym wskutek przyłączenia się jednej drobiny kwasu octowego do jednej drobiny związku II b. Związek ten powstaje przy gotowaniu przez jedną godzinę 1 g substancji II b z 12 g bezwodnika octowego. Po pozostawieniu roztworu do krystalizacji wydziela się substancja, która przekrystalizowana kilkakrotnie w alkoholu topi się jak wyżej podano w 262° C.

Analiza elementarna związku dała następujący wynik:
4,426 mg sub.: 9,99 mg CO_2 i 17,68 mg H_2O
4,686 mg sub.: 10,58 mg CO_2 i 19,00 mg H_2O
3,98 mg sub.: 0,4 cm³ N_2 (21°C—730 mm)
$C_{17}H_{14}ON_3Cl \cdot C_2N_4O_2$: obliczono: C — 61,38%; H — 4,85%; N — 11,31%
znaleziono: C — 61,58%; H — 4,47%; N — 10,73%
znaleziono: C — 61,58%; H — 4,74%; N — —

Substancja o p. t. 262° krystalizuje w bezbarwnych pryzmatach, działaniem rozcieńczonego ługu sodowego rozszczepia się, dając substancję II b.

Monoacetylopochodna o p. t. 236° C.

Monoacetylopochodna o p. t. 236° C powstaje obok produktu o p. t. 239° C identycznego z metylo-oksy-2-chinolino-3-ketonem, gdy 1 g substancji II b ogrzewano z 15 g bezwodnika octowego w ciągu dwóch godz., poczem roztwór zadawano w nadmiarze wodą. Wydzielony osad gotowano z rozcieńczonym ługiem, pozostałość nierozpuszczoną krystalizowano kilkakrotnie z alkoholu.

Analiza elementarna dała następujące liczby:
4,61 mg sub.; 10,9 mg CO_2; 19,5 mg H_2O
5,03 mg sub.; 11,96 mg CO_2; 19,4 mg H_2O
3,138 mg sub.; 0,358 cm³ N_2 (20°C — 727,5 mm)
$C_{19}H_{16}O_2N_3Cl$: obliczono: C — 64,51%; H — 4,53%; N — 11,90%
znaleziono: C — 64,50%; H — 4,72%; N — 12,41%
znaleziono: C — 64,40%; H — 4,32%; N — —

Acetylowanie substancji II b nastąpiło przy grupie — NH — a nie wodorotlenowej; ta bowiem w metylo-(oksy-2-chinolino-3)-ketonie zacetylować

się nie daje. Monoacetylopochodna krystalizuje w bezbarwnych igiełkach. Ulega zmydleniu dopiero pod działaniem stężonego ługu.

Z roztworu alkalicznego pozostałego po oddzieleniu monoacetylopochodnej, po zobojętnieniu kwasem solnym, krystalizuje metylo-oksy-2-chinolino-3-keton. Fakt ten dowodzi, że przy długiem gotowaniu substancji w roztworze bezwodnika octowego następuje rozszczepienie hydrazonu.

Bromowanie substancji II b.

Bromowanie substancji II b przeprowadzano we wrzącym kwasie octowym, biorąc na jedną drobinę substancji II b trzy drobiny bromu. Otrzymano dwie substancje o p. t.: 230° C i 208° C. Substancja o p. t. 230° C, sądząc z wyniku spalań, jest monobromopochodną substancji II b. Produkt krystalizuje w drobnych igiełkach koloru słabo zielonego.

Substancja o p. t. 208° C jest dwubromopochodną. Wynik spalania nie rozstrzyga, czy ma się tutaj do czynienia z dwubromopochodną powstałą wskutek podstawienia dwóch atomów wodoru bromem, czy też — produktem addycji dwóch atomów bromu. Prawdopodobniejsze jest to ostatnie przypuszczenie, gdyż substancja pod działaniem rozcieńczonego ługu odszczepia brom. Produkt o p. t. 208° C krystalizuje w drobnych żółtych igiełkach.

[Chloro-2'-fenylo]-1-metylo-3-oksy-4-[(chinolino-3',4')-4,5-(pyrazol-1,2)] (substancja III b).

Substancja III b powstaje przy kondensacji *o*-aminobenzaldehydu i chloro-2'-fenylo-1-metylo-3-okso-5-dwuhydro-4,5-pyrazolu obok substancji II b. Kondensacje prowadzi się w warunkach takich, jak to opisano na str. 328. Produkt daje się wyosobnić z roztworu alkoholowego powstałego przez wygotowanie stopu, przez frakcjonowaną krystalizację. Racjonalniejszą drogą otrzymywania substancji III b jest utlenianie substancji II b nitrobenzenem, które zachodzi przy ogrzewaniu do wrzenia (przez przeciąg 1 godz.) 20% roztworu substancji II b w nitrobenzenie. Do oziębionego roztworu dodawano następnie eteru w ilości wystarczającej do wywołania trwałego zmętnienia. Z roztworu tego po pewnym czasie wydzielała się substancja III b, którą krystalizowano z alkoholu.

Analiza elementarna produktu dała następujące liczby:
5,05 mg sub.; 12,14 mg CO_2 i 19,00 mg H_2O
5,03 mg sub.; 12,10 mg CO_2 i 19,30 mg H_2O
3,38 mg sub.; 0,421 cm^3 N_2 (21°C — 734 mm)
$C_{17}H_{12}ON_3Cl$: obliczono: C — 65,91%; H — 3,88%; N — 13,57%
znaleziono: C — 65,80%; H — 4,21%; N — 13,36%
znaleziono; C — 65,99%, H — 4,30%; N — —

Ciężar cząsteczkowy produktu oznaczono metodą ebuljoskopową, używając jako rozpuszczalnika anilinę.

0,4246 g rozpuszczonej w 6,8 cm³ aniliny dało zwyżkę temperatury wrzenia 0,76°C (K = 3600).

$C_{17}H_{12}ON_3Cl$ obliczono: 309,5
znaleziono: 296

Związek III b krystalizuje z rozcieńczonego alkoholu w postaci drobnych bezbarwnych igiełek o p. t. 281°C; posiada charakter zasadowy, rozpuszcza się na zimno w stężonych kwasach, z których jednak po rozcieńczeniu wodą z powrotem wypada.

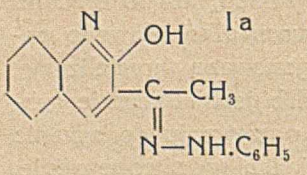
Substancja III b okazuje wielką odporność względem czynników chemicznych; stężone ługi i kwasy substancji nie atakują.

Pracę po śmierci prof. Stefana Niementowskiego kontynuowano w laboratorjum prof. E. Suchardy, któremu zawdzięczamy szereg cennych rad i wskazówek, za co na tem miejscu pozwalamy sobie złożyć jaknajgorętsze podziękowania.

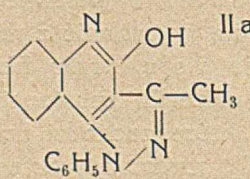
Résumé.

On a examiné l'action de *o*-aminobenzaldehyde sur phényl-1-méthyl-3-oxo-5-[dihydro-4,5-pyrazol] et [*o*-chlor-2″]-phényl-1-méthyl-3-oxo-5-[dihydro-4,5-pyrazol].

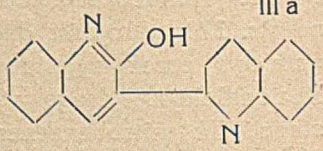
La condensation de *o*-aminobenzaldehyde avec la phényl-1-méthyl-3-oxo-5-[dihydro-4,5-pyrazol] donne naissance aux trois substances:



Ia

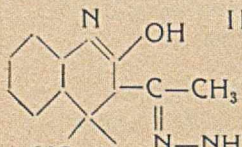


IIa

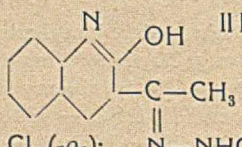


IIIa

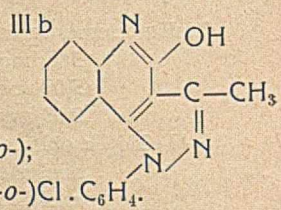
Dans la condensation du second derivé de pyrazol on a réussi à isoler également trois produits:



Ib



IIb



IIIb

Comme il en résulte les deux pyrazolones manifestent une analogie qui s'exprime en outre par la facilité de la rupture du noyau py-

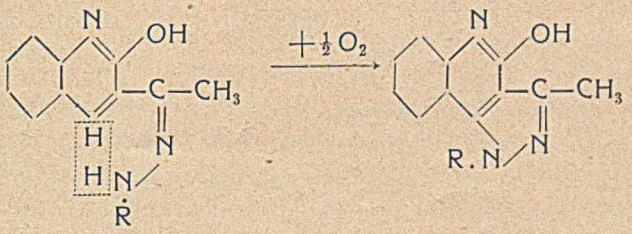
razolique, qu'on observe pendant la naissance des produits de la condensation.

On peut observer quelques différences sur les produits I b i II a.

Les substances Ia et II b son le phénylhydrazone ou *o*-chlorphényl-hydrazone de méthyl-[oxo-2-quinoléine-3]-cétone.

Aussi l'une que l'autre dans la decomposition sous l'action de benzaldehyde donne la même méthyl-[oxy-quinoléine-3]-cétone, qui à la suite de saponification par NaOH donne [oxy-2-quinoléine-3]-méthyl-cétone. A partir de ce dernier composé on a obtenu phényl, et *o*-chlorphénylhydrazones identiques au produits I a et II b d'où suit la confirmation de la structure exprimé par des formules proposées.

Une autre mode d'obtention des produits II a et III b consiste à faire bouillir les hydrazones I a et II b dans du nitrobenzène. Il y a lieu l'oxydation et en même temps la condensation avec la formation du noyau pyrazolique.



Les substances II a et III b démontrent d'assez grandes différences avec les hydrazones connues, notamment une grande stabilité aux réactifs chimiques (si l'on cherche par exemple à les saponifier par NaOH, C_6H_5COH, H_2SO_4 les substances restent tout á fait intactes).

Il a fallût alors abandonner la supposition de l'isomerisation sphérique en prenant l'existance d'un noyau quinoléinepyrazolique.

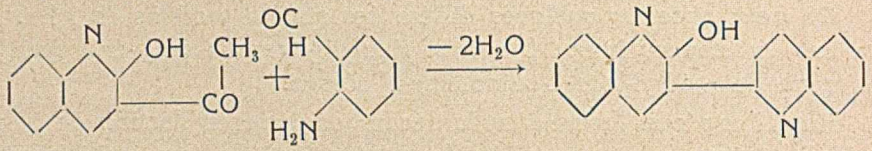
Le produit I b perd facilement une molécule déau et se transforme dans la substance II b. Dans les residus de la decomposition par NaOH on n'a pas reussi à isoler (*o*-chlor-phényl)-méthyl-3-oxo-5-[dihydro-4,5-pyrazol]. On a donc admit que la présence de celle-ci dans le cas de la substances I b n'a pas lieu. En se basant sur ces faits on exprime la constitution de ce composé par la formule I b.

La substance III a c'est oxy-2-(diquinolyl-2.3).

Sa constitution a été verifiée par la reduction du groupement—OH et la transformation dans diquinolyl-2.3.

Une autre synthèse confirme cette constitution et en même temps elle peut éclaircir la mode de la formation de cette substance dans le processus de la condensation.

Or on l'obtient lorsqu'on laisse réagir *o*-aminobenzaldehyde sur méthyl-[oxy-2-quinoleine-3]-cétone.



Lwów.

Institut de Chimie
de l'Ecole Polytechnique.

ZDZISŁAW TOMASIK.

O [chloro-2'-fenylo]-1-metylo-3-okso-5-[dwuhydro-4,5-pyrazolu] i kilku jego pochodnych.

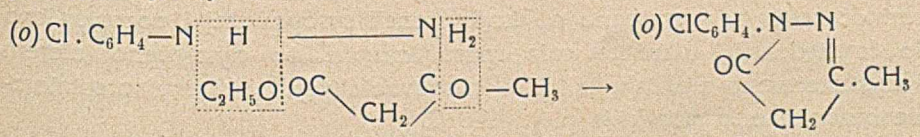
[Chlor-2'-phényl]-1-méthyl-3-oxo-[dihydro-4,5-pyrazol] et quelques-uns de ses derivés.

(Otrzymano 21.IV.28).

W badaniach nad procesami zagęszczeń *o*-aminobenzaldehydu z podstawionemi pyrazolami [1]) okazało się interesującem użycie do kondensacji takiego fenylo-1-metylo-3-okso-5-dwuhydro-4.5-pyrazolu, któryby zawierał zamiast jednego z wodorów pierścienia fenylowego chlorowiec. W odnośnej literaturze stwierdzono, że w szeregu możliwych tutaj izomerów znany jest tylko jeden, mianowicie bromo-4'-fenylo-1-metylo-3-okso-5-dwuhydro-4.5-pyrazol [2]).

Ponieważ własności tego związku nie odpowiadały warunkom użycia go do kondensacji postanowiono wytworzyć inną pochodną chlorowcową, a mianowicie chloro-2'-fenylo-1-metylo-3-okso-5-[dwuhydro-4.5-pyrazol].

Substancję tę otrzymano według klasycznej syntezy pyrazoli podanej przez Knorra [3]), a więc działaniem *o*-chlorofenylohydrazyny na acetylooctan etylowy:



Okazało się jednak, że powyższy proces kondensacyjny nie przebiega tak łatwo, jak to ma miejsce przy powstaniu fenylo-1-metylo-3-okso-

---

[1]) Muslerowicz, Niementowski, Tomasik, Roczniki Chemji 8, 325, (1928).

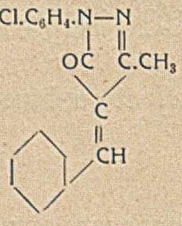
[2]) Schwabe: Ber. XXXIII, 2607.

[3]) Knorr: Ber. XVI. 2597. XVII. 548, XX. 260.

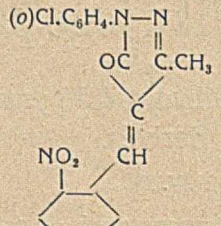
5-dwuhydro-4.5-pyrazolu, lecz dopiero za użyciem 50% kwasu octowego jako środka kondensacyjnego.

Kondensacje *o*-aminobenzaldehydu z fenylo-1-metylo-3-okso-5-[dwuhydro-4.5-pyrazolem] i [chloro-2'-fenylo]-1-metylo-3-okso-5-[dwuhydro-4,5-pyrazolem] wykazały, że *o*-aminobenzaldehyd działa rozszczepiająco na pierścień pyrazolu, próbowano tedy czy analogicznie nie będą zachowywały się i inne aromatyczne aldehydy jak np. benzaldehyd i *o*-nitrobenzaldehyd.

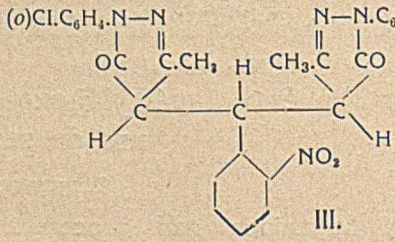
Badania w tym kierunku przeprowadzone stwierdziły, że w przypadku użycia tych aldehydów rozbicie pierścienia nie ma miejsca, lecz że powstają produkty kondensacyjne tych aldehydów z chloro-2'-fenylo-1-metylo-3-okso-5-[dwuhydro-4.5-pyrazolem]:



I.



II.



III.

CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA.

[Chloro-2'-fenylo]-1-metylo-3-okso-5-[dwuhydro-4.5-pyrazol].

Związek powyższy otrzymano, biorąc równocząsteczkowe ilości *o*-chlorofenylohydrazyny, wytwarzanej według metody podanej przez Hewigta[1]) i kupnego acetylooctanu etylowego. Przy wlewaniu tego ostatniego do *o*-chlorofenylohydrazyny zachodzi reakcja objawiająca się podwyższeniem temperatury i wydzieleniem wody. Następnie dodawano 50% kwasu octowego (na 20 g kondensatu ok. 250 cm^3 kwasu 10%) i ogrzewano do wrzenia; po pewnym czasie cała ilość oleistego kondensatu przechodzi do roztworu. Po 5 godzinach ogrzewania zawartość kolby podgęszczano do konsystencji syropowatej i pozostawiano do krystalizacji. Wkrótce cała masa krzepła, tę wymywano eterem i krystalizowano z alkoholu lub z kwasu octowego, otrzymując ostatecznie bezbarwne kryształki o p. t. 199° C.

Analiza elementarna dała następujące liczby:

I 0,1778 g sub. dało 0,3828 g CO_2 i 0,0727 g H_2O
II 0,1941 „ „ „ 0,4098 g CO_2 i 0,0811 g H_2O
III 0,1901 „ „ „ 22,8 cm^3 N_2 w temp. 12° C ciś. 722 mm

Dla substancji o wzorze sumarycznym $C_{10}H_9ON_2Cl$.

---

[1]) Hewigt, Jour. of the chem. Soc. **59**, 209.

Obliczono:	Znaleziono:		
C_{10} — 57,69%	I — 58,6%	II — 57,49%	III — —
H_9 — 4,32%	I — 4,5%	II — 4,65%	III — —
N_3 — 13,40%	I — —	II — —	III — 13,19%
O — 7,65%	I — —	II — —	III — —
Cl — 17,00%	I — —	II — —	III — —

Chloro-2'-fenylo-1-metylo-3-okso-5-dwuhydro-4,5-pyrazol w zachowaniach się swych przypomina w zupełności fenylo-1-metylo-3-okso-5-[dwuhydro-4,5-pyrazol].

[Chloro-2'-fenylo]-1-metylo-3-benzyliden-4-okso-5-[dwuhydro-4,5-pyrazol]. Wzór I str. 346).

Wytwarzano ogrzewając [chloro-2'-fenylo]-1-metylo-3-okso-5-[dwuhydro-4,5-pyrazol] z nadmiarem benzaldehydu (na 2 g pyrazolu brano 8 g benzaldehydu). Po kilkunastu minutach ogrzewania oziębiony roztwór zadawano eterem wziętym w ilości wystarczającej do wywołania trwałego zmętnienia. Wydzielone po pewnym czasie kryształy oczyszczano przez krystalizację z alkoholu.

Analiza elementarna substancji dała następujące liczby:

4,639 mg sub. dało 11,558 mg CO_2 i 19,15 mg H_2O
4,532 „ „ „ 11,42 mg CO_2 i 17,61 mg H_2O
4,697 „ „ „ 0.423 cm^3 N_2 w temp. 22°C ciś. 735 mm

Dla substancji o wzorze sumarycznym $C_{17}H_{13}ON_2Cl$

Obliczono:	Znaleziono:		
	I	II	III
C_{17} — 68,92%	68,2 %	68,72%	—
H_{13} — 4,39%	4,61%	4,45%	—
N_2 — 9,48%	—	—	9,94%

Substancja tworzy czerwone pryzmaty o p. t. 157°C. Rozpuszcza się łatwo w organicznych rozpuszczalnikach. Działaniem ługu ulega rozpadowi z wydzieleniem benzaldehydu.

[Chloro-2'-fenylo]-1-metylo-3-[nitro-2''-benzyliden]-4-okso-5-[dwuhydro-4,5-pyrazol]. (wzór II str. 346).

Związek powyższy otrzymano, kondensując równomolarne ilości *o*-nitrobenzaldehydu i [chloro-2'-fenylo]-1-metylo-3-okso-5-[dwuhydro-4,5-pyrazolu] na sucho lub w roztworze (benzenowym). Kondensację na drodze suchej przeprowadzono, ogrzewając roztartą mieszaninę materjałów wyjściowych w suszarce w temp. 140°C. Powstały przytem stop rozcierano w moździerzyku i krystalizowano z ksylenu. Analiza elementarna substancji dała następujące liczby:

4,928 mg sub. dało: 10,9 mg CO_2 i 12,63 mg H_2O
4,782 „ „ „ : 10,54 mg CO_2 i 15,77 mg H_2O
0,131 g sub. dało : 14 cm^3 N w temperaturze 18,5°C ciś. 733,9 mm

Dla substancji o wzorze sumarycznym $C_{17}H_{13}O_3O_3N_3Cl$

Obliczono:	Znaleziono:		
	I.	II.	III.
C_{17} — 59,81%	60,32%	60,14%	——
H_{13} — 3,86%	3.69%	3,69%	——
N_3 — 12,31%	——	——	11,82

Kondensację w roztworze benzenowym prowadzono w ten sposób, że brano 200 cm^3 rozczynnika na 80 g mieszaniny materjałów wyjściowych, gotowano przez 2 godz., a następnie zadawano ligroiną aż do pojawienia się trwałego zmętnienia. Z roztworu po pewnym czasie wydzielały się dwie krystaliczne subst. (czerwona i bezbarwna), które zrazu rozdzielano na drodze mechanicznej, a następnie przez krystalizację z alkoholu. Produkt czerwony jest właśnie [chloro-2'-fenylo]-1-metylo-3-[nitro-2''-benzyliden]-4-okso-5 [dwuhydro-4,5-pyrazolem]. Bezbarwny produkt, powstający z małych ilości, topi się w 160°C. Działaniem kwasów i zasad ulega rozpadowi z wydzieleniem *o*-nitrobenzaldehydu.

Nitro-2'-fenylo-bis-chloro-2''-fenylo-1-metylo-3-okso-5-dwuhydro-4,5-pyrazolilo-4-metan. (wzór III str. 346).

Otrzymano kondensując w roztworze benzenowym *o*-nitrobenzaldehyd (1 cząsteczka) z [chloro-2'-fenylo)-1-metylo-3-okso-5-[dwuhydro-4.5-pyrazolem] (2 cząsteczki). Zresztą postępowano tak jak to na str. 346 podano, opisując sposób wytwarzania chloro-2'-fenylo-1-metylo-3-nitro-2''-benzylideno-4-okso-5-dwuhydro-4.5-pyrazolu. Ów bezbarwny produkt, o którym na str. 346 wspominano, jest właśnie [nitro-2'-fenylo]-bis-[(chloro-2''-fenylo)-1-metylo-3-okso-5[dwuhydro-4.5-pyrazolilo]-4]-metanem.

W przypadku użycia jednej cz. aldehydu na dwie cz. chloro-2'-fenylo-1-metylo-3-okso-5-dwuhydro-4.5-pyrazolu jest on głównym produktem kondensacji podczas gdy [chloro-2'-fenylo]-1-metylo-3-[nitro-2''-benzyliden]-4-okso-5-[dwuhydro-4.5.-pyrazol] występuje w małej tylko ilości.

Substancja tworzy bezbarwne igiełki o p. t. 249°C. Pod wpływem ługu ulega rozszczepieniu z wydzieleniem o-nitrobenzaldehydu. Analiza elementarna sub. da a następujące liczby:

4,433 mg sub. dało: 9,478 mg CO_2 i 15,9 mg H_2O
3,126 „ „ „ : 0,373 cm^3 N w temp. 22°C ciś. 733 mm.

Dla substancji o wzorze sumarycznym $C_{27}H_{23}O_4N_5Cl_2$

Obiczono:	Znaleziono	
C_{27} — 58,75%	58,3 %	—
H_{23} — 4,21%	4,03%	—
N_5 — 12,72%	—	12,96%

Résumé.

On a preparé à partir d'acéthyl-acetat-éthylique et de *o*-chlorphénylhydrazine [chlor-2'-phényl]-1-méthyl-3-oxo-5-[dihydro-4,5-pyrazol] et quelques produits de la condensation de celui-ci avec la benzaldehyde et *o*-nitrobenzaldehyde tout à fait analogues aux produits de la condensation de phényl-3-oxo-5-[dihydro-4,5-pyrazol] avec la benzaldehyde et *o*-nitrobenzaldehyde.

Institut de Chimie de L'Ecole Polytechnique.

Lwów.

FRANCISZEK ADAMANIS.

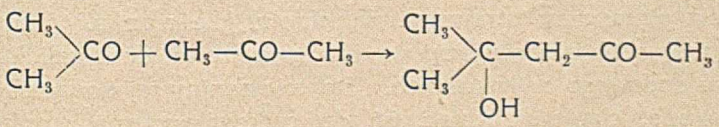
O aldolu Heintza i jego otrzymaniu.

Sur l'aldol de Heintz.

(Otrzymano 23.V.28).

Znane są liczne związki organiczne, których cząsteczki łączą się w pewnych warunkach pomiędzy sobą w jedno, przeważnie pod wpływem katalizatorów, dając nowy związek, różniący się od poprzednich cząsteczek tak własnościami fizycznemi, jak i chemicznemi. Łączenie się takie może przebiegać w najrozmaitszy sposób, mianowicie mogą się łączyć cząsteczki tego samego ciała poprzez atomy węgla, wydzielając jednocześnie wodę, chlorowodór, amonjak i t. p. Ciało utworzone przez takie łączenie się cząsteczek zazwyczaj nie da się prostemi metodami rozłożyć na poszczególne cząsteczki. Takie łączenie się cząsteczek nazywamy kondensacją, a ulegają jej w pierwszym rzędzie ketony.

Naprzykład aceton wytrząsany w temperaturze $+5^0$ z ługiem sodowym o ciężarze właściwym 1,25 — 1,30 aldolizuje się, przechodząc w dwuacetonoalkohol, otrzymany po raz pierwszy przez Heintz'a; stąd jego nazwa aldol Heintz'a:



Aldol Heintz'a, który służył mi w niniejszej pracy jako produkt wyjściowy, otrzymuje się w rozmaitych okolicznościach, lecz przedewszystkiem przez działanie silnych zasad na aceton. Z zasad do otrzymania aldolu Heintz'a zastosowane były: wodorotlenek wapnia przez Hoffmanna i wodorotlenek baru przez Kyriakides'a, lecz zasady te, ze względu na zbyt powolne działanie, nie znalazły zastosowania.

Po raz pierwszy ług sodowy i potasowy zastosowane były do kondensacji acetonu przez Heintz'a. Dodawał on powoli bardzo stężony roztwór wodorotlenku potasowego do acetonu i zauważył, że najlepsze rezultaty otrzymał przy zastosowaniu wodorotlenku potasowego o ciężarze właściwym 1,25 — 1,30. Po oddzieleniu warstwy wodorotlenku od warstwy roztworu aldolu Heintz'a w acetonie, zobojętniał warstwę acetonową kilku kroplami kwasu siarkowego i destylował pod zwykłem ciśnieniem, zbierając frakcję, wrzącą od 150—180°. Heintz zastosował do kondensacji techniczny aceton, gdyż sądził, że aceton czysty nie daje takich rezultatów. Koelichen badał później dynamikę chemiczną kondensacji acetonu w aldol pod wpływem zasad i zauważył, że jak techniczny aceton tak i czysty, dają te same rezultaty. Wynikiem jego pracy są następujące twierdzenia:

1. Użycie stężonych roztworów silnych zasad jest wygodniejsze, ponieważ aldol łatwo rozpuszcza się w wodzie, a wydobycie jego z roztworów rozcieńczonych jest bardzo kłopotliwe.

2. Kondensacja acetonu w aldol jest reakcją odwracalną, gdyż pod wpływem zasad aldol rozkłada się z powrotem na aceton.

3. Obydwie reakcje, to jest tworzenie się aldolu i rozpad jego na aceton, są przyśpieszone przez katalityczne działanie jonów wodorotlenowych. Dla lepszej wydajności zobojętniał on płyn, po wytworzeniu się pewnej ilości aldolu, przepuszczając dwutlenek węgla.

4. Równowaga pomiędzy acetonem a aldolem wyraża się w rozcieńczeniu 40% przez równanie:

$$\frac{c_1 \text{ aldol}}{c_2 \text{ aceton}} = c$$

5. Stan tej równowagi nie zależy od masy katalizatora.

6. Równowaga ta zależy od temperatury. W temperaturach niższych równowaga przesuwa się w stronę aldolu, tak więc dla zwiększenia wydajności aldolu należy temperaturę masy obniżyć.

W następstwie tych spostrzeżeń Küster i Heberlein opisali później sposób praktyczny otrzymywania aldolu Heintz'a. Otrzymywali oni aldol w sposób następujący: do 100 g acetonu dodawali 20 g wodorotlenku sodowego w kawałkach. Do mieszaniny tej dodawali małemi porcjami wodę, ciągle skłócając, aż do całkowitego rozpuszczenia wodorotlenku sodowego. Następnie mieszaninę tę wstrząsa się energicznie w ciągu 2 dni w temperaturze pokojowej, potem pozostawia jeszcze na jeden lub dwa dni w temperaturze możliwie niskiej, jak naprzykład w mieszaninie oziębiającej, poczem roztwór aldolu w acetonie wysyca się w temperaturze również niskiej dwutlenkiem węgla, oddziela się powstały osad węglanu sodowego przez filtrację i wreszcie destyluje się, odbiera-

jąc frakcje, wrzące w temperaturze 163—165° C. pod zwykłem ciśnieniem. W ten sposób otrzymuje się około 20 g aldolu, reszta acetonu pozostaje niezmieniona i można ją użyć do dalszej kondensacji.

Równie dobre rezultaty można otrzymać przez mechaniczne wytrząsanie w dużych butelkach w ciągu conajmniej 30 godzin i w temperaturze możliwie najniższej, jednakowe objętości acetonu i roztworu ługu sodowego handlowego o 37° Bé ($d = 1{,}32$) — koncentracja, w której rozpuszczalność obustronna obu cieczy jest nieznaczna.

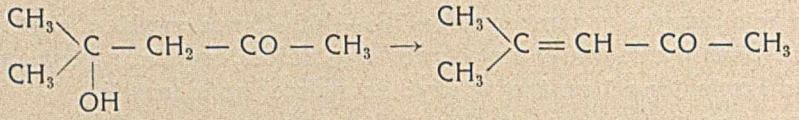
Zgodnie ze spostrzeżeniem Koelichena, równowaga aldolu i acetonu z podwyższeniem temperatury zmienia się w stronę acetonu tak, że w temperaturze 20 — 25° wydajność jest o połowę mniejsza aniżeli w temperaturze 5°. Po ukończeniu wytrząsania, które powinno być dość energiczne i trwać conajmniej 30 godzin, szybko się oddziela ług sodowy, który może być użyty do kondensacji dalszych porcyj acetonu. Następnie roztwór zobojętnia się, aby uniknąć rozkładu aldolu, gdyż nawet ślady ługu rozkładają go, a wtedy po destylacji nie otrzymamy aldolu lecz tylko aceton. Zobojętnienia nie można uskuteczniać kwasem siarkowym i solnym, ponieważ najmniejszy nadmiar tych kwasów powoduje obezwodnienie aldolu, przeprowadzając go w tlenek mezytylu.

Tak samo nie można zobojętniać kwasem octowym, gdyż powstały przytem octan sodu przeszkadza przy destylacji. Dobrze jest zobojętniać mieszaninę, przepuszczając dwutlenek węgla, odsączyć następnie powstały węglan sodu, odpędzić aceton na łaźni wodnej i wreszcie oddestylować w próżni, zbierając frakcję, wrzącą pod ciśnieniem 14 mm w temperaturze 66—68° C. Najlepiej jednak zobojętniać mieszaninę aldolu, po kondensacji i oddzieleniu warstwy ługu wobec lakmusu, sproszkowanym kwasem szczawiowym. Płyn żółto-brunatny, otrzymany po kondensacji, przybiera po zobojętnieniu barwę żółtawą, jednocześnie tworzy się osad szczawianu sodu, który się odsącza. Oddziela się następnie aceton przez destylację na łaźni wodnej, usuwa się bezwodnym siarczanem sodu wodę, znajdującą się obok aldolu i poddaje frakcjonowanej destylacji w próżni.

Aldol otrzymany tą drogą wrze przy 14 mm ciśnienia w temperaturze 66—68° C., a przy ciśnieniu normalnem przy 164° C, przedstawia aldol klarowną ciecz o ciężarze właściwym 0,9306 przy 25° C., spółczynnik załamania światła w 20° C = 1,42813.

Refrakcja cząsteczkowa 31,13
„ teoretyczna 31,426

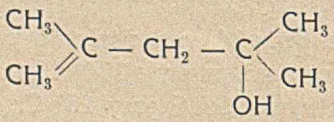
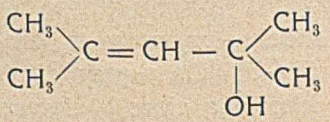
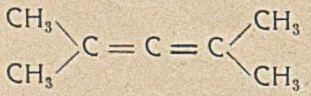
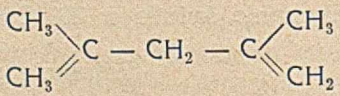
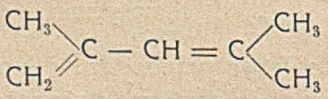
Aldol Heintz'a łatwo przechodzi w tlenek mezytylu. Już Heintz zauważył, że aldol pod działaniem stężonego kwasu siarkowego łatwo traci składniki wody i przechodzi w tlenek mezytylu:



Wkrótce potem Moritz Kohn dokonał ubezwodnienia aldolu Heintz'a zapomocą ciepła i ciał odwadniających, jak bezwodnik fosforowy, chlorek cynku, albo jeszcze prościej przez dodanie kilku kropel stężonego kwasu octowego na 1 litr aldolu. Kyriakides zastosował jako środek odwadniający fosforan glinu. H. Hibbert odwodnił aldol, gotując go ze śladami jodu (0,007%). Dobre rezultaty można otrzymać przez gotowanie aldolu z kwasem mrówkowym, lub też przez destylację aldolu pod zwykłem ciśnieniem z dodatkiem 1—2% kwasu solnego stężonego, w tym jednak wypadku tlenek mezytylu przechodzi nieco schlorowany, wskutek czego ciemnieje w świetle. Najlepsze jednak rezultaty można osiągnąć, stosując jako odwadniacza bezwodny kwas szczawiowy, który nie daje produktów zesmolenia się aldolu i ma tę przewagę nad kwasem siarkowym i jodem, że może być ogrzewany w retorcie metalicznej.

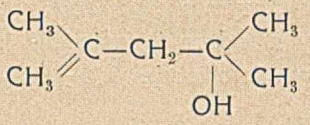
Tlenek mezytylu otrzymuje się w następujący sposób. Do aldolu dodaje się około 2% kwasu szczawiowego odwodnionego na łaźni wodnej w temperaturze 100° C. Gotuje się następnie masę i destyluje. Otrzymany w ten sposób tlenek mezytylu oczyszcza się przez wysuszenie nad bezwodnym siarczanem sodu, lecz nie nad chlorkiem wapnia, i następnie destyluje się, zbierając frakcje wrzące w temperaturze 128° C. Tą drogą otrzymano 75% teoretycznej wydajności.

Po otrzymaniu wyżej opisaną metodą Loquin'a większej ilości aldolu Heintz'a, zamierzaliśmy podziałać nań bromkiem metylo-magnezowym i w ten sposób sporządzić glikol 2,4-dwumetylo-pentan-2,4-diol, a ten ubezwodnić zapomocą bezwodnego kwasu szczawiowego. Interesowała nas bowiem kwestja, ile cząsteczek wody odszczepi się i w którem miejscu to odszczepienie nastąpi. Możliwości tutaj mamy cały szereg, i tak możemy otrzymać:

1. 
2. 
3. 
4. 
5. 

Zagadnienie to jest o tyle ciekawe, że kwestją odszczepiania

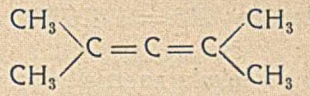
wody zajmowali się już A. Franke i M. Kohn[1]), którzy działali kwasem siarkowym na 2,4-dwumetylopentan-2,4-diol wpierw pod zwiększonem ciśnieniem i otrzymali tylko ciało żywicowate; następnie działali kwasem siarkowym, lecz pod ciśnieniem zwykłem, otrzymali wtedy ciało wrzące przy 156 — 158° C, któremu przypisali następującą strukturę:



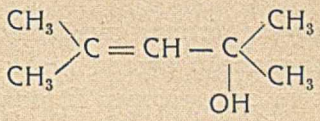
Do obezwodnienia glikoli można użyć różnych substancyj, o których wspomnieliśmy już przy obezwadnianiu aldolu Heintz'a.

Franke i Kohn używali do obezwodnienia wyżej wspomnianego glikolu, jak już zaznaczyliśmy, kwasu siarkowego. Metoda ta byłaby dogodną, gdyby nie powstawały pod wpływem zbyt gwałtownego działania kwasu siarkowego, produkty uboczne, które także Kohn podczas pracy swej stwierdził.

Ubezwodnienie aldolu Heintz'a zapomocą bezwodnego kwasu szczawiowego dało znakomite wyniki, przeto zamierzaliśmy zastosować tę metodę do odwodnienia naszego glikolu. Ponieważ w glikolu naszym mamy do czynienia z dwutrzeciorzędowym alkoholem, a położenie wodorotlenów w cząsteczce jest symetryczne, przeto przypuszczaliśmy, że obezwodnienie może nastąpić dając: albo po odszczepieniu dwóch cząsteczek wody:



albo też po odszczepieniu jednej cząsteczki wody produkt:

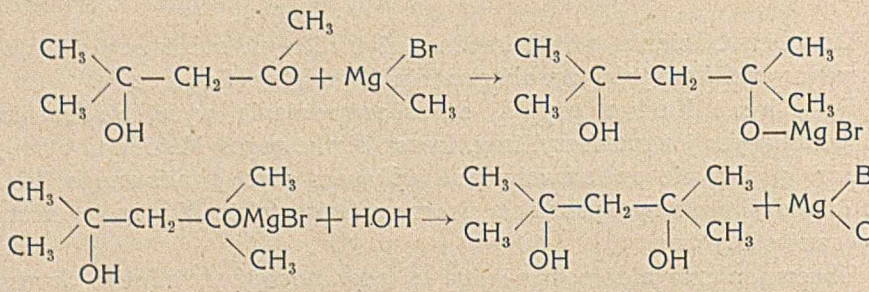


czyli alkohol Fellenberga, który jest ciałem znanem i można go łatwo scharakteryzować.

Przeprowadzenia dwuacetonoalkoholu w 2,4 — dwumetylopentan — 2,4 — diol dokonali M. Kohn i A. Franke[2]), otrzymując ten związek zapomocą reakcji Grignard'a, działaniem dwóch moli jodku metylomagnezowego w rozczynie eterowym na jeden mol dwuacetonoalkoholu również w rozczynie eterowym. Przy otrzymywaniu tego alkoholu postępowaliśmy w sposób następujący: zamiast jodku

[1]) C. 1905, I, 347, C. 1907, I, 627.
[2]) C. 1905, I, 347, C. 1907, II b. 1599, C. 1907 I. 627.

metylomagnezowego użyliśmy do reakcji bromku metylomagnezowego, przez co przebieg reakcji się nie zmienił. Bromek metylomagnezowy otrzymaliśmy reakcją Grignard'a z 24,3 g magnezu i 80 g bromku metylu. Do otrzymanego w ten sposób bromku metylomagnezowego wprowadzaliśmy małemi porcjami 58 g aldolu rozpuszczonego w bezwodnym eterze. Produkt otrzymany po dodaniu całkowitej ilości aldolu wprowadzaliśmy do wody z lodem i następnie rozkładaliśmy go działaniem 10% kwasu octowego. Powstaje 2,4—dwumetylopentan—2,4—diol.



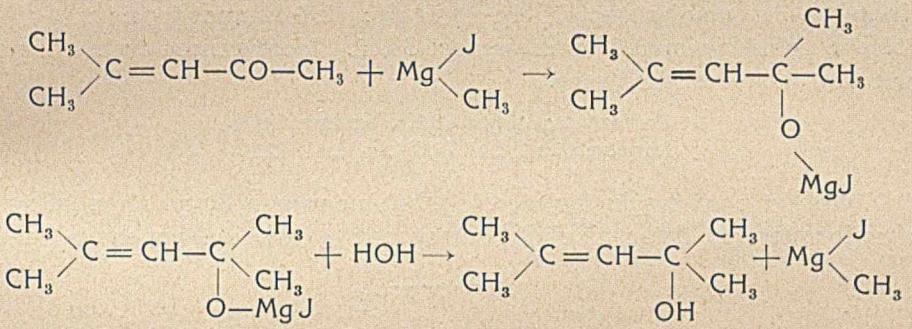
Otrzymany w ten sposób glikol wyodrębnia się z roztworu przez wyekstrahowanie eterem, następnie przez zobojętnienie rozczynu eterowego węglanem sodu i wreszcie przez frakcjonowaną destylację w próżni, zbierając frakcje, wrzące pod ciśnieniem 13 mm w temperaturze 98° C. 2,4-dwumetylopentan-2,4-diol jest cieczą o ciężarze właściwym 0,9161 przy 20° C, wrze pod ciśnieniem 13 mm w temperaturze 98 C. Spółczynnik załamania światła przy 20° = 1,42673.

Refrakcja molekularna znaleziona — 36,96
„ „ teoretyczna — 37,36

Na glikol otrzymany tą drogą, nieróżniący się, według danych fizycznych, od glikolu otrzymanego przez Franke'go i Kohn'a, działaliśmy bezwodnym kwasem szczawiowym, którego dodaliśmy w ilości 2%. Po półgodzinnem gotowaniu na łaźni wodnej destylowaliśmy w próżni i otrzymaliśmy ciecz o ciężarze właściwym przy 20° C. 0,8388, wrzącą przy 14 mm w temperaturze 46° C, o współczynniku załamania światła przy 20° C 1,44039.

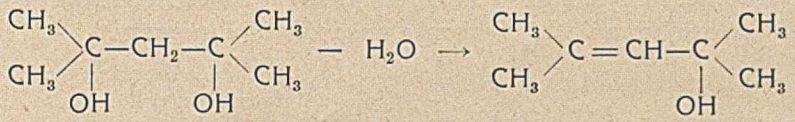
Refrakcja molekularna znaleziona 35,60
„ „ teoretyczna 35,44
Analiza na węgiel i wodór:
Substancji 0,1740 g
CO_2 — 0,4660 g; H_2O — 0,1890 g
czyli C = 73,13%; H = 12%
teoretycznie C = 73,68%, H = 12,28%

Produkt ten jest identyczny z alkoholem Fellenberga[1]), otrzymanym przez Fellenberga działaniem jodku metylomagnezowego na tlenek mezytylu:



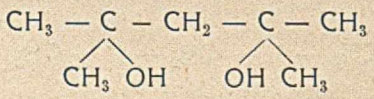
który zawiera 73,68% C i 12,28% H i posiada te same dane fizyczne.

Pracą powyższą stwierdziliśmy, że reakcja przebiega, jak z góry przewidzieliśmy, w sposób następujący:



Streszczenie.

Aldol Heintza do niniejszej pracy otrzymano przez mechaniczne wytrząsanie w ciągu 30 godzin w temperaturze nie wyżej jak 8°, równych objętości acetonu i roztworu ługu sodowego o 37° Bé. Po oddzieleniu warstwy ługu sodowego zobojętniano otrzymany roztwór aldolu w acetonie, sproszkowanym kwasem szczawiowym w odczynie obojętnym, następnie odpędzono aceton na łaźni wodnej i po wysuszeniu aldolu nad bezwodnym siarczanem sodu, destylowano w próżni, zbierając frakcję wrzącą pod ciśnieniem 14 mm w temperaturze 66—68°. W ten sposób otrzymany czysty aldol przeprowadzono działaniem bromku metylomagnezowego w glikol 2,4-dwumetylo-pentan-2,4-diol:



Odwodnienia powyższego glikolu dokonano zapomocą bezwodnego kwasu szczawiowego, do glikolu dodano 2% bezwodnego kwasu szczawiowego i po półgodzinnem gotowaniu na łaźni wodnej, destylo-

---

[1]) Ber. **37**, 3578 (1904).

wano w próżni. Otrzymano ciecz o ciężarze właściwym przy 20°—0,8388, wrzącą przy 14 mm w temperaturze 46°, o współczynniku załamania światła przy 20 C—1,44029, refrakcji molekularnej—35,60; produkt ten jest identyczny z alkoholem Fellenberga: 2,4-dwumetylopenten-4-ol-2, którego refrakcja molekularna wynosi 35,44. Identyczność tych ciał potwierdza analiza elementarna:

Znaleziono:	węgla 73,13%,	wodoru 12,0%
teoretycznie:	„ 73,68%,	„ 12,28%

Wodór przy węglu najwięcej substytuowanym łączy się z jednym z wodorotlenów, dając alkohol nienasycony 2,4 dwumetylopenten-4-ol-2.

Praca powyższa została wykonana w Zakładzie Chemji Farmaceutycznej Uniwersytetu Poznańskiego pod kierownictwem p. Profesora K. Hrynakowskiego, któremu na tem miejscu składam serdeczne podziękowanie. Asystentowi Zakładu D-rowi J. Baderowi również składam podziękowanie za pomoc i wskazówki przy pracy.

Zakład Chemji Farmaceutycznej
Uniwersytetu w Poznaniu

Résumé.

Nous avons obtenu l'aldol de Heintz en secouant pendant 30 heures les volumes égales d'acétone et d'une solution de sodium hydroxyde (37° Bé) et en maintenant la température au-dessous de 8°. Après avoir séparé la couche alcaline, on neutralise la solution de l'aldol dans l'acétone avec l'acide oxalique, redistille l'acétone au B.-M., dessèche l'aldol avec du sulfate de sodium calciné et distille dans le vide en recueillant la partie bouillant à 66—68° sous la pression de 14 mm. L'aldol pur, reçu de la manière indiquée ci-dessus, a été transformé dans le glycol 2,4-diméthyl-pentan-2,4-diol par l'agitation avec du bromure de méthylmagnésium.

$$\begin{array}{ccccccccc} CH_3 & - & C & - & CH_2 & - & C & - & CH_3 \\ & & / & \backslash & & & / & \backslash & \\ & & CH_3 & OH & & & OH & CH_3 & \end{array}$$

Le détachement d'une molecule d'eau a été effectué par le chauffage du glycol avec 2% d'acide oxalique desséché pendant 30 minutes au B.-M. Après avoir distillé dans le vide, nous avons obtenu un liquide du p. sp. 0,8388 à 20° et du point d'ébullition 46° sous la pression de

14 mm. Le coéfficient de réfraction est 1.44029 à 20° et la réfraction moléculaire 35,60. Le produit est identique avec l'alcool de Fellenberg: 2,4-diméthyl-penten-4-ol-2, dont la réfraction moléculaire est 35.44. L'analyse constate l'identité de ces corps.

Trouvé: 73.13% C; 12.00% H.
Calculé: 73.68% C; 12.28% H.

Institut de Chimie Pharmacéutique
de l'Université de Poznań.

J. ZAWADZKI, I. KOWALCZEWSKI i ST. ŻEROMSKI.

Studja nad rozkładem siarczanów ziem alkalicznych IV.

Etudes sur décomposition des sulfates des métaux alcalino-terreux.

(Otrzymano 31.V.28)

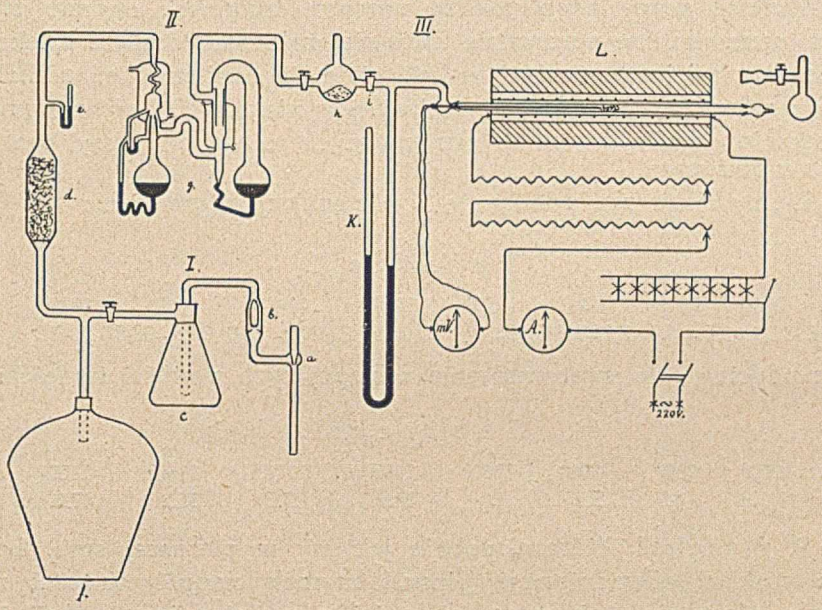
Prężność rozkładowa siarczanu wapnia.

W pierwszej części naszej pracy nad rozkładem siarczanów [1]) podaliśmy prowizoryczne wyniki doświadczeń p. Kowalczewskiego, poświęconych oznaczeniu prężności rozkładowych $CaSO_4$ (gipsu) metodą statyczną i omówiliśmy pokrótce podstawy teoretyczne tej reakcji. Wkrótce po ukazaniu się wymienionej pracy p. Marchal ogłosiła wyniki badań analogicznych [2]), zakładając, podobnie jak to uczyniliśmy w naszych rozważaniach teoretycznych, że badany układ jest jednozmienny, to znaczy, że każdej temperaturze odpowiada ściśle określona prężność rozkładowa $CaSO_4$.

W pomiarach naszych stosowaliśmy początkowo aparaturę, której opis podano w cz. I-ej pracy niniejszej [3]). W dalszych serjach doświadczeń aparaturę tę uzupełniono przez dodanie buforu powietrznego, zastąpienie rury porcelanowej zatopionej z jednej strony przez rurę zakończoną z obu stron szlifami, która z jednej strony łączyła się z manometrem, drugim zaś końcem z ampułką z oleum, odcinaną zapomocą kurka. Azbest platynowany, umieszczany nad łódeczką z $CaSO_4$ celem szybszego osiągnięcia równowagi w fazie gazowej między SO_3, SO_2 i tlenem, zastąpiono zwojem cienkiego drutu platynowego. Zestawienie aparatury jest uwidocznione na rysunku.

---

[1]) J. Zawadzki i współpracownicy, Rocz. Chem. **5**. 494 (1925).
[2]) G. Marchal, Journ. de chim. phys. **23**, 38 (1926).
[3]) l. cit.



Rys. 1.

Do doświadczeń używaliśmy:

a) siarczanu wapnia (gipsu) „Kahlbaum z. Analyse" przemytego HCl, odmytego gruntownie wodą i wysuszonego w 150°;

b) tlenku wapnia „Kahlbaum m. Garantieschein";

c) anhydrytu naturalnego z tunelu Simplon, Wallis, Szwajcarja, wyprażonego po zmieleniu przez 2 godz. w 700° w strumieniu tlenu dla usunięcia siarki.

d) jako źródła SO_3—oleum 20%.

Przed rozpoczęciem każdego doświadczenia rurę wraz z ładunkiem wygrzewano pod próżnią i wypompowywano wydzielone gazy w temperaturze ok. 1000° (gips) lub 1200° (anhydryt i CaO) dla osuszenia (woda krystalizacyjna gipsu!), usunięcia gazów zaabsorbowanych i wyczerpania reakcyj ubocznych, mogących zachodzić naskutek zanieczyszczeń substratu np. zawartości śladów $CaCO_3$.

W pierwszej serji doświadczeń wykonanej przez p. Kowalczewskiego badano tylko rozkład $CaSO_4$ i starano się przez dłuższe ogrzewanie w obranej temperaturze dojść do stałej wartości ciśnienia mierzonego zapomocą manometru. Dla przekonania się, czy osiągnięto wartość istotną, próbowano ogrzewać wyżej i oziębiać układ z powrotem; sądziliśmy, że w ten sposób uda się stwierdzić odwracalność reakcji i znaleźć ten sam punkt z drugiej strony t. j. przez wiązanie wydzielonego gazu z wytworzonym produktem rozkładu (jak sądzono CaO).

Podczas pracy napotkaliśmy poważne trudności: okazało się, że układ przez dłuższe ogrzewanie staje się mało ruchomy, że spieka się na powierzchni i odwrócenie reakcji staje się dość trudne, aczkolwiek reakcja odwrotna zachodzi niewątpliwie i w niektórych doświadczeniach, szczególnie szybko po sobie następujących, otrzymywaliśmy ten sam punkt z obu stron.

Liczby otrzymane wahały się w następujących granicach:

T a b l i c a I.

temp.	900°	980°	1000°	1060°	1100°	1140°	1160°	1180°	1200°
P mm.	≈ 1,9	2,5 – 6.7	2,7–7,6	8,05–10,4	12,0–17,65	20,5–26,0	31,9–38,8	≈ 47.9	≈ 57,5

dając podstawę do wyprowadzenia następujących wartości średnich:

T a b l i c a II.

temp.	900°	980°	1000°	1060°	1100°	1140°	1160°	1180°	1200°
P mm.	1.9	4.6	5.2	9.0	14.5	23.2	36.2	47.9	57.5

P. M a r c h a l, która podobnie jak my w pierwszej serji, badała tylko rozkład odwodnionego gipsu, otrzymała naogół wartości nieco wyższe, zdaje się, też miała trudności z odwróceniem reakcji i nie badała działania SO_3 na CaO.

Wynik pierwszej serji doświadczeń nasunął nam przypuszczenie, że komplikacje z prężnością rozkładową są wywołane przechodzeniem gipsu w anhydryt. Dla sprawdzenia tego założenia podjęto dalsze serje pomiarów, wykonane przez p. Ż e r o m s k i e g o, w których badano nietylko rozkład gipsu, lecz również rozkład anhydrytu, oraz działanie SO_3 na CaO i układy sporządzone z mieszaniny $CaSO_4$ i CaO.

W tych serjach ładunki gipsowe ogrzewano możliwie szybko i bez obawy przekroczenia badanej temperatury, dążąc do osiągnięcia prężności gazów, odpowiadającej w przybliżeniu prężności rozkładowej w danej temperaturze. Gdy odczytano prężność gazów bliską do ustalonej podczas doświadczeń orjentacyjnych, ustalano w piecu temperaturę badaną. Jeżeli przytem prężność nadal minimalnie wzrastała, uważano stan manometru za zbyt niski i odnoszono dany punkt do „granic dolnych". Gdy, przeciwnie, prężność gazów po ustaleniu badanej temperatury malała, a poprzednio była temperatura nieco wyższa, zaliczano ją do „granic górnych". Dolne granice osiągano również przez niewielkie zmniejszenie ciśnienia gazów w rurze (podpompowanie) po ustaleniu górnej granicy i stwierdzenie, że prężność gazów w rurze po sztucznem jej zmniejszeniu— wzrasta. Niektóre punkty zostały oznaczone przez ustalenie prężności drogą dłuższego utrzymywania układu w stałej temperaturze.

W ten sposób oznaczono następujące wartości prężności gazów w równowadze nad odwodnionym gipsem w zależności od temperatury:

Tablica III.

temp.	górna granica p'mm.	dolna granica p''mm.	średnio P mm.	oznaczone przez p. Marchal P'mm.
970°	—	6.7	—	—
1005°	—	7.8	8.0	8.5
1050°	16.2	—	14.5	14.0
1060°	16.3	—	—	15.7
1082°—3°	—	20.7	20.5	20.1
1090°	23.2	—	—	21.5
1098°	—	23.25	—	23.5
1100°	26.1	23.2	24.0	23.7
1110°	—	26.2	26.3	26.0
1129°	30.8	29.9	30.6	30.7
1145°	34.9	33.5	35.5	35.0
1165°	44.3	44.1	42.5	44.1
1170°	46.6	43.7	—	46.5
1178°	49.5	48.4	49.5	51.0
1199°	57.4	66.4	—	59.5
1201°	63.8	—	64.5	68.0
1203°	—	64.0	—	70.0
1210°	73.2	69.0	73.2	76.0
1215°	82.5	—	—	82.0
1235°	—	104.0	104.5	—

Kolumny II i III tablicy zawierają liczby ustalone bezpośrednio podczas doświadczeń, w IV-ej podano wartości prężności, leżące na zbudowanej na poprzednich liczbach krzywej, wreszcie kol. V, zawiera materjał porownawczy, — dane otrzymane z interpolacji krzywej opartej na liczbach podanych przez p. Marchal.

Nasze liczby są zgodne do 1170°, poczynając od tej temperatury— dane p. Marchal — nieco wyższe.

Przy dłuższem ogrzewaniu danego ładunku podobnie jak w serji I-ej, otrzymywano prężności mniejsze, — tak np. otrzymano zupełnie prawidłową krzywą prężności niższych od powyższych, badając produkt, który przez dłuższy czas był stosowany do pomiarów, podczas których spiekł się, a potem został wyjęty z pieca i ponownie roztarty.

Udało się nam uzasadnić, że to zmniejszenie prężności stoi w ścisłym związku z przechodzeniem gipsu w anhydryt: można mianowicie przez długotrwałe ogrzewanie odpowiednio dobranego ładunku gipsu, otrzymać w aparaturze zjawisko zmniejszania się prężności rozkładowej siarczanu wapnia przy izotermicznem prażeniu, przytem prężność końcowa ustalona nad badanym ładunkiem jest prawie równą prężności rozkładowej naturalnego anhydrytu. Przekonaliśmy się, że gdy przez prażenie gipsu osiąga się prężności równowagowe równe prężnościom

anhydrytu, to takie ładunki nie ulegają dalszym przemianom nieodwracalnym i po ponownem roztarciu prawie się nie spiekają.

Podczas nasycania mieszanki $CaSO_4 + 6\,CaO$ bezwodnikiem siarkowym w temp. 1180°—1200 otrzymuje się również anhydryt, jak o tem świadczą wyniki pomiarów prężności rozkładowych mierzone po dokonanem nasyceniu gazem substratu.

Poniżej podajemy tabliczkę prężności rozkładowych: 1) gipsu spieczonego w piecu podczas poprzednich doświadczeń, 2) anhydrytu naturalnego oraz 3) układu $CaSO_4 . 6\,CaO$ nasyconego SO_3. W ostatniej serji wprowadzano do rury z ładunkiem $CaSO_4 . 6\,CaO$ (mieszanka gipsu z CaO silnie wyprażona) nadmiar SO_3, badano więc nie rozkład $CaSO_4$, lecz wiązanie SO_3 przez CaO.

Tablica IV.

	Prężność rozkładowa w mm. Hg.						
	gipsu spieczonego		naturalnego anhydrytu		$CaSO_4.6CaO$ nasyc.SO_3		Średnia wartość P
	górna granica	dolna granica	górna granica	dolna granica	górna granica	dolna granica	
1040°	0.7	0.6	—	—	—	—	0.6
1065°	—	0.9	—	—	—	—	0.9
1080°	—	1.0	—	—	—	—	1.2
1100°	—	1.5	—	2.0	—	—	1.5
1105°	—	—	—	—	2.5	—	—
1130°	—	—	2.9	2.5	—	—	2.7
1140°	3.4	3.2	—	2.3	—	—	3.2
1155°	—	—	—	—	5.8	—	—
1160°	—	—	4.2	3.9	—	—	4.7
1175°	—	6.25	—	—	7.7	—	—
1180°	6.8	6.8	—	—	—	—	6,8
1183°	—	7.2	—	—	7.4	—	—
1185°	—	—	—	7.5	—	—	—
1190°	8.5	8.0	—	—	8.3	—	8.2
1195°	—	—	—	—	9.0	—	—
1200°	10.3	9.5	—	8.0	10.7	9.3	9.6
1203°	—	—	—	9.6	—	—	—
1208°	11.3	11.3	—	—	—	—	11.3
1210°	—	11.7	—	—	—	11.0	—
1220°	—	15.3	—	—	—	—	15.3

Przy izotermicznem prażeniu gipsu w 1200° otrzymano po 30 godz. ogrzewania prężność ustaloną 15 mm w 1210°.

W ostatniej kolumnie Tabl. IV, podano liczby wyjęte ze wspólnej krzywej prężności rozkładowych rozpatrywanych tu ładunków, — są to prężności rozkładowe anhydrytu.

Wszystkie wyszczególnione w tej tablicy ładunki, nie ulegają w obszarze badanych przez nas temperatur przemianom nieodwracalnym: przy

dowolnie długiem prażeniu zachowują zdolność wiązania uprzednio wydzielonych gazów, nie spiekają się, przyczem prężność rozkładowa jest stała i zależy jedynie od temperatury.

Na podstawie zmierzonych prężności gazów w równowadze z fazą stałą przeprowadziliśmy obliczenia ciepła dysocjacji gipsu oraz anhydrytu. Posiłkowaliśmy się w tym celu przybliżonym wzorem Nernst'a.

$$lg\,K' = -\frac{Q}{4{,}571\,.\,T} + \Sigma r\,.\,1{,}75\,lgT + \Sigma r\,.\,C \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

w którym Q oznacza ciepło reakcji pod stałem ciśnieniem i w zwykłej temperaturze [1]).

Po odpowiedniem przekształceniu otrzymaliśmy wzór w postaci, nadającej się bezpośrednio do obliczeń:

$$Q' = -4{,}571\,.\,T\,.\,(1{,}75\,lgT + 1{,}7\,lg\pi_{0SO_4} - lg\,p_{SO_4}) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

i odpowiadający przebiegowi reakcji według schematu:

$$x\,CaSO_4 \rightleftharpoons x\,CaO\,.\,(x-y)\,SO_3 + y\,SO_3 \mp Q'$$

Ponieważ jednak zachodzi tu potrzeba obliczania p_{SO_4} przy pomocy ekstrapolacji równania Bodenstein'a i Pohl'a [2]):

$$lg\,K_c = \frac{-10373}{T} - 2{,}222\,lgT + 14{,}585$$

o 200° ponad granicę wskazaną przez autorów [3]), co może być źródłem dodatkowych błędów, założyliśmy, że rozkład przebiega według schematu:

$$x\,CaSO_4 \rightleftharpoons x\,CaO\,(x-y)\,SO_4 + y\,SO_2 + \tfrac{1}{2}y\,O_2 \mp Q''$$

i że w obszarze badanych temperatur SO_3 jest całkowicie zdysocjowany. Dla obliczenia wartości C użyto „przybliżonych stałych chemicznych" podanych przez Nernst'a [4]) i otrzymano równanie (1) w postaci:

$$Q'' = -4{,}571\,.\,T\,.\,[1{,}5\,(1{,}75\,lgT + 3{,}13) - (lg\,p_{SO_4} + lg\,p_{O_2})] \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Przez podstawienie do równania (3) odpowiednich liczb otrzymaliśmy dla gipsu odwodnionego następujące wartości Q'':

Tablica V.

$t°$	$T°$	Q''	$t°$	$T°$	Q''	$t°$	$T°$	Q''
1005°	1278°	— 93.94 Kal.	1129°	1402°	— 99.13 Kal.	1210°	1483°	— 101.4 Kal.
1060°	1333°	— 96.40 „	1145°	1418°	— 99.77 „	1225°	1498°	— 103.9 „
1098°	1371°	— 97.90 „	1170°	1443°	— 100.6 „	1235°	1508°	— 106.5 „
1110°	1383°	— 98.28 „	1190°	1463°	— 101.7 „			

[1]) Nernst. Die theor. u. exp. Grundlagen des neuen Wärmesatzes. Halle 1924. str. 113.

[2]) Ztsch. f, Elektr. **11**, 373, (1905).

[3]) ibidem.

[4]) Nernst. l cit. str. 112.

Następna tablica przedstawia rezultaty analogicznego rachunku dla anhydrytu:

Tablica VI.

t^0	T^0	Q''	t_0	T^0	Q''	t_0	T^0	Q''
1040°	1313°	— [108.0] Kal.	1180°	1453°	— 109.5 Kal.	1208°	1481°	— 109.4 Kal.
1100°	1373°	— 109.3 „	1183°	1456°	— 109.5 „	1220°	1493°	— 109.1 „
1140°	1413°	— 109.1 „	1200°	1473°	— 109.6 „			

Średnia wartość Q'' w temperaturach od 1100° do 1220° wynosi — 109.36 Kal. Dla kontroli przeprowadziliśmy rachunki dla anhydrytu, oparte na równaniu (2) i posiłkując się danemi, obliczonemi przez ekstrapolację równania Bodenstein'a i Pohl'a. Obliczona w ten sposób średnia wartość Q' wyniosła dla tych samych temperatur—86,75 Kal.

Różnica $Q'' - Q'$ powinna teoretycznie równać się ciepłu dysocjacji SO_3:

$$SO_3 \rightleftharpoons SO_2 + \tfrac{1}{2} O_2 \mp 22{,}64 \text{ Kal.}$$

Mamy tu doskonałą zgodność z teorją, gdyż:

$$-109.36 \text{ Kal.} + 86{,}75 \text{ Kal.} = -22{,}61 \text{ Kal.}$$

Widzimy, że niezależnie od obranej metody rachunku, dla anhydrytu otrzymujemy wyniki stałe w obszarze badanych temperatur, świadczące o tem że: 1) podane liczby są w granicach błędu doświadczalnego słuszne, oraz że 2) mamy tu do czynienia z układem jednozmiennym, a proces termicznego rozkładu i rekombinacji jest odwracalny. Natomiast Q'' dla gipsu wzrasta stale wraz z temperaturą. Zestawiając ten fakt z podanemi poprzednio właściwościami zachowania się gipsu przy prażeniu, musimy poddać rewizji stanowisko zajęte w poprzednio ogłoszonej pracy jednego z nas [1]) i stwierdzić, że w przypadku prażenia gipsu mamy układ przejściowy z fazami: $CaSO_4$ (gips), $CaSO_4$ (anhydryt), fazami stałemi powstałemi naskutek rozkładu $CaSO_4$ oraz gazową, i że w piecu odbywa się przejście gipsu w anhydryt zarówno przez przekrystalizowanie (spiekanie się układu), jak i dzięki temu, że gazy wydzielone z gipsu są pochłaniane przez powstały równocześnie produkt rozkładu gipsu z wytwarzaniem anhydrytu. Wynikiem ostatniego zjawiska jest, że zmierzona prężność odbiega od rzeczywistej prężności rozkładowej gipsu tem bardziej, w im wyższej temperaturze pracujemy i jest od niej mniejsza; odgrywa tu rolę wzrastająca wraz z temperaturą szybkość pochłaniania $SO_3(SO_2 + \tfrac{1}{2} O_2)$ przez zasadowe produkty rozkładu z tworzeniem anhydrytu przy nadciśnieniu gazów dla anhydrytu:

---

1) J. Zawadzki i współpracownicy. Rocz. Chem. **5**, 488 (1925).

Tablica VII.

t^0	1000°	1050°	1100°	1150°	1200°
pr. rozkł. $CaSO_4$ (gipsu)	8.0 mm. Hg	14.5 mm. Hg	24.1 mm. Hg	37.2 mm. Hg	64.0 mm.Hg
„ „ $CaSO_4$ (anhydrytu)	0.0 „ „	0.7 „ „	1.6 „ „	3.9 „ „	9.7 „ „
Różnica=nadciśnienie	8.0 „ „	13.8 „ „	22.5 „ „	33.3 „ „	54.3 „ „

Wobec zachodzenia tych ubocznych procesów jest nieunikniona niedokładność pomiarów prężności rozkładowych gipsu: można tu oznaczyć jedynie maksima na krzywych prężności równowagowych, zależnych zarówno od temperatury i czasu ogrzewania, jak i od stosunku ilości badanego substratu do objętości części roboczej aparatury.

Efekt cieplny rozkładu anhydrytu obliczony z wzoru Nernst'a na podstawie zebranego przez nas materjału doświadczalnego jest niższy od ciepła reakcji, obliczonego na podstawie danych termochemicznych Berthelot'a[1]), Thomsen'a[2]) oraz obliczeń van't Hoff'a[3]), które wynosi dla anhydrytu—116,5 Kal. Niezależnie od ścisłości wzorów Nernst'a i rachunków na nich opartych, przyczyna różnicy leży w tem, że poprzednio omówiona reakcja termicznego rozkładu anhydrytu przebiega w kilku stadjach, tak że wszystkie przytoczone liczby odnoszą się nie do całkowitego rozkładu anhydrytu według równania:

$$CaSO_4 \rightleftharpoons CaO + SO_2 + \tfrac{1}{2}O_2 \mp 116{,}5 \text{ kal.},$$

lecz do równania, które na podstawie wyników niniejszej pracy możemy wyrazić wzorem:

$$2\,CaSO_{4\,anh.} \rightleftharpoons 2\,CaO\,.\,SO_3 + SO_3 \mp 86.75 \text{ kal.}$$

lub

$$2\,CaSO_{4\,anh.} \rightleftharpoons 2\,CaO\,.\,SO_3 + SO_2 + \tfrac{1}{2}O_2 \mp 109.36 \text{ kal.}$$

Uzasadnienie ostatniego faktu podajemy poniżej.

Zasadowy siarczan wapnia.

W literaturze nie spotkaliśmy prac, uzasadniających istnienie zasadowego siarczanu wapnia. Hofmann i Wanjukow[4]) wyprowadzili natomiast reguły rozkładu siarczanów przy prażeniu, z których wynika, że siarczany metali dwu- i trójwartościowych nie tworzą soli zasadowych. Twierdzenie to w odniesieniu do $CaSO_4$ zdaje się być mylne. Udało się nam mianowicie, prowadząc przez czas pewien rozkład anhydrytu i usuwając wywiązujące się gazy, jak również przez częściowe nasycenie tlenku wapnia bezwodnikiem siarkowym, otrzymać związek, który wykazał pręż-

[1]) Thermochimie t. II, str. 266. Paris 1897.
[2]) Journ. f. prakt. Chem, (2) 16, 97, (1877).
[3]) Ztsch. phys. Chem. 45, 290.
[4]) Bull. am. inst. of mining. eng. 1912. Streszcz. C. 1915, 2 385.

ności rozkładowe niższe od zmierzonych dla anhydrytu, oraz zachowywał zdolność pochłaniania dalszych ilości bezwodnika siarkowego.

Prężność rozkładowa produktu, otrzymanego przez rozkład częściowy anhydrytu i wypompowanie gazów wynosiła:

Tablica VIII.

t°	1120°	1140°	1150°	1182°	1190°	1200°
*P*mm	1.2	1.5	1.6	2.6	3.2	4.0

Produkt otrzymany przez częściowe nasycenie CaO zapomocą SO_3 dawał prężności prawie identyczne z poprzedniemi, a mianowicie:

Tablica IX.

t°	1125°	1160°	1190°	1210°
*P*mm	2.45	2.9	3.4	4.6

Wreszcie udało się nam otrzymać te same prężności rozkładowe, sporządzając związek o składzie 1 CaO i 1 $CaSO_4$ t. j. takim, jaki stwierdzono drogą analizy dla produktu poprzedniego. Świadczy o tem następująca tabliczka:

Tablica X.

t°	1120°	1150°	1170°	1180°	1190°	1203°
*P*mm	1.1	1.5	2.1	2.7	3.55	4,2

Przeliczając, jak i dla anhydrytu, uzyskane dane na podstawie wzoru Nernst'a, otrzymano dla $2CaO.SO_3$ średnio w temp. 1140° — 1210°

$$Q' = -89{,}64 \text{ Kal. oraz } Q'' = -113{,}20 \text{ Kal.}$$

Bardziej szczegółowe doświadczenia nad rozkładem związku $2CaOSO_3$ oraz nad działaniem SO_3 na CaO zdają się świadczyć, że oprócz $2CaOSO_3$ istnieją jeszcze inne siarczany zasądowe o większej zawartości CaO i mniejszej prężności rozkładowej. Bliższe badanie tych wszystkich produktów zasadowych nie jest jeszcze ukończone i będzie przedmiotem następnej publikacji.

Wyniki niniejszej pracy możemy streścić w następujących punktach:

1. Stwierdzono, że gips przechodzi w temperaturze powyżej 1000° w anhydryt ze znaczną szybkością. Przemiana ta jest nieodwracalna i uniemożliwia przeprowadzenie dokładnych pomiarów prężności rozkładowej gipsu metodą statyczną.

2. Zmierzono przybliżone prężności rozkładowe gipsu. Analiza wyników na podstawie przybliżonego wzoru Nernst'a wykazała tu wzrastający wraz z temperaturą wpływ na zmienione prężności gazów ubocznego procesu nieodwracalnego.

3. Zmierzono prężności rozkładowe anhydrytu w obszarze temperatur 1100°—1220°. Prężności te są znacznie niższe od prężności rozkła-

dowych gipsu i równe prężnościom, jakie daje gips przez czas długi ogrzewany (przemiana zupełna). Reakcja termicznego rozkładu anhydrytu daje się odwrócić, — przez działanie w badanych temperaturach SO_3 na mieszankę $7CaO . SO_3$ otrzymano anhydryt jako produkt reakcji.

4. Stwierdzono, że rozpad termiczny anhydrytu przebiega stopniowo. Jako produkt pośredni powstaje zasadowy siarczan wapnia o składzie $2CaO . SO_3$. Efekt cieplny reakcji.

$$2\,CaSO_4 \text{ (anhydryt)} \rightleftharpoons 2\,CaO . SO_3 + SO_2 + \tfrac{1}{2}O_2 \mp Q''$$

został obliczony na podstawie przybliżonego wzoru Nernst'a i wynosi — 109.36 kal.

5. Zmierzono prężności rozkładowe zasadowego siarczanu wapnia w obszarze temperatur do 1200°. Prężności te są niższe od prężności rozkładowych anhydrytu. Reakcja termicznego rozkładu $2\,CaO . SO_3$ dała się odwrócić przez częściowe nasycenie CaO bezwodnikiem siarkowym. Rozpad termiczny $2\,CaOSO_3$ przebiega prawdopodobnie przez dalsze stadja pośrednie. Efekt cieplny reakcji obliczony jak poprzednio wynosi dla temperatur 1140° — 1200° — 113,20 kal.

Zakład Technologji Chemicznej Nieorganicznej
Politechniki Warszawskiej

Résumé.

Nos recherches présentes font suite aux études publiées dès 1925 [1]) et peuvent être résumées en ces quelques points:

1. Le gypse passant au-dessus de 1000° en anhydrite avec une vitesse sensible, il n'est pas possible de mesurer exactement ses pressions de dissociation thérmique par la méthode statique.

2. La pression approximative des gaz en équilibre avec le gypse en fonction de la température a été determinée. Nous basant sur ces données, nous avons calculé la valeur de la chaleur de dissociation à l'aide de l'équation abrégée de Nernst; les résultats de ces calculs donnent preuve de l'accroissement de l'influence des procés secondaires irreversibles sur les pressions d'équilibre.

3. On a determiné les pressions d'équilibre des gaz au contact de l'anhydrite (du canton de Wallis, Suisse) aux températures de 1100° à 122°. Ces pressions sont inférieures à celles mesurées pour l'équilibre du gypse et égales aux pressions obtenues par chauffage du gypse jusqu'à sa transition complète en anhydrite. La réaction de la décomposition thérmi-

[1]) Rocz. Chem.: 5. 488. (1925); 6. 120. (1926); 6. 236, (1926).

que de l'anhydrite est reversible, et par action du SO_3 sur un mélange de $CaSO_4 + 6CaO$ nous avons obtenu de l'anhydrite.

4. L'anhydrite se décompose en formant du sulfate basique de chaux $2CaO.SO_3$. La chaleur de cette réaction calculée sur nos données à l'aide de l'équation abregée de Nernst équivaut à environs — 109.36 Calories.

5. Pour l'équilibre des gaz au contact du $2CaO.SO_3$ en fonction de la température jusqu'à 1200^0 on a mesuré des pressions inférieures à celles determinées pour l'équilibre de l'anhydrite. Les mêmes pressions ont été atteintes par la saturation partielle du CaO par le SO_3. La décomposition thérmique du $2CaO.SO_3$ donne lieu selon toute probabilité, à la formation de sels de plus grande basicité.

Laboratoire de Chimie Industrielle
de l'Ecole Polytechnique de Varsovie.

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 zwięźle i treściwie oraz winny zawierać na końcu krótkie streszczenie najważniejszych wyników. Pożądane 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. I. 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

RYSUNKI, 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 koszta ich reprodukcji.

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

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

RĘKOPISY należy przesyłać pod adresem:

REDAKCJA „ROCZNIKÓW CHEMJI“
DR. A. DORABIALSKA
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 . . XIX
2. Compte rendu des séances scientifiques XX

B. MÉMOIRES PRÉSENTÉS À LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE:

26. *S. Poznański:* Analyse des mélanges de l'acide acétique, alcool éthylique, éther éthylique de l'acide acétique et l'eau. III. Détermination précise des petites quantités de l'acide acétique par microtitration 263
27. *S. Poznański:* Analyse des mélanges de l'acide acétique, alcool éthylique, éther éthylique de l'acide acétique et l'eau. IV. Remarques générales sur l'analyse 272
28. *F. Rogoziński:* Sur le dosage microchimique du calcium . . 275
29. *J. Turski et J. Daliński:* Sur les dérivés de diphényldiphénylène-méthane 281
30. *B. Bobrański et E. Sucharda:* La centigramme-analyse élémentaire I. Dosage du carbone et de l'hydrogène avec un réglage automatique de la combustion. II. Dosage de l'azote 290
31. *A. Musierowicz, † S. Niementowski et Z. Tomasik:* Action de *o*-aminobenzaldehyde sur phényl-1-méthyl-3-oxo-5-[dihydro-4,5-pyrazol] et [chlor-2'']-phényl-1-methyl-3-oxo-5-]dihydro-4.5-pyrazol] . . 325
32. *Z. Tomasik:* [Chlor-2'-phényl]-1-méthyl-3-oxo-5-[dihydro-4,5-pyrazol] et quelques-uns de ses dérivés 345
33. *F. Adamanis:* Sur l'aldol de Heintz 349
34. *J. Zawadzki, I. Kowalczewski et S. Żeromski:* Etudes sur la decomposition des sulfates des métaux alcalino-terreux . . . 358

Drukarnia L. Nowaka, telefon 244 99.