ROCZNIKI CHEMJI

POLITECHNIKA ŚLĄSKA BIBLIOTEKA GŁÓWNA
P. 1621/28

ORGAN

POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO

REDAKTOROWIE:

PROF. JAN ZAWIDZKI i PROF. W. ŚWIĘTOSŁAWSKI

SEKRETARZ REDAKCJI:

DR. A. DORABIALSKA

ROCZNIK 1928

TOM VIII ZESZYT 7

WARSZAWA 1928

NAKŁADEM POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO

WYDANO Z ZASIŁKU MINISTERST. WYZNAŃ RELIGIJNYCH I OŚWIECENIA PUBL.

TREŚĆ:

Str.

B. PRACE:

35. *F. Dobrzyński:* Studja nad „czynną objętością" . . . 369
36. *S. Poznański:* O równowadze estryfikacji w fazie ciekłej . . 377
37. *A. Gałecki i R. Spychalski:* Studja nad zarodnikowym hydrozolem srebra i jego pochodnymi. I. Badania wstępne nad działaniem światła na te hydrozole 394
38. *E. Gryszkiewicz-Trochimowski i S. F. Sikorski.* Przyczynki do poznania własności optycznych arsenu II 405
39. *E. Gryszkiewicz-Trochimowski, M. Buczwiński i J. Kwapiszewski:* Z badań nad związkami arsenoorganicznemi. O działaniu środków alkalicznych na chlorek dwuetyloarsyny 423
40. *A. Chrząszczewska i S. Chwaliński:* O pewnych pochodnych siarczku fenacylu 432

DO DNIA 1.X.28 NADESŁANO DO REDAKCJI PRACE NASTĘPUJĄCE:

3.IX.28. *A. Dorabialska:* O cieple promieniowania-β i -γ radu.
6.IX.28. *W. Heller:* O zależności stałej szybkości procesów kinetycznych w układach niejednorodnych od temperatury i intensywności mieszania.
6.IX.28. *S. K. Kon:* Badania ilościowe nad fotochemją witaminy D.
29.IX.28. *T. Miłobędzki i J. Walczyńska:* Synteza kwasu podfosforowego.

Druk zeszytu ukończono dn. 12.X.28.

Dnia 14 września r. 1928 zmarł

Ś. P.

Dr. JAN ZAWIDZKI

Profesor i były Rektor Politechniki Warszawskiej; Organizator, b. Prezes i długoletni kierownik prac Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Założyciel i Redaktor Roczników Chemji, b. Kierownik Ministerstwa W. R. i O. P., członek czynny Polskiej Akademji Umiejętności, Akademji Nauk Technicznych, i Tow. Naukowego Warszaw., Kawaler orderu Komandorji Odrodzenia Polski.

W nauce żyć będzie trwale Imię Jego, jako badacza światowej sławy w zakresie chemji fizycznej, a w szczególności kinetyki chemicznej oraz jako pełnego zasług historyka nauk.

W Polskiem Towarzystwie Chemicznem żyć będzie pamięć Człowieka, co Swym talentem organizacyjnym powołał do życia Towarzystwo i szereg lat prowadził jego prace, skupiając dokoła Swej jasnej postaci ludzkie umysły i serca.

FELIKS DOBRZYŃSKI.

Studja nad „czynną objętością".

Etudes sur le volume actif.

(Otrzymano 1.IX.28).

Proces tworzenia się octanu etylowego rozpatrywany z punktu widzenia równowagi chemicznej przedstawia dwie cechy zmuszające do twierdzenia, że prawo działania mas do powyższego procesu się nie stosuje.

Pierwszą cechą jest tworzenie się różnych ilości estru w wypadku działania z jednej strony n moli alkoholu na jeden mol kwasu octowego, z drugiej zaś strony n moli kwasu octowego na jeden mol alkoholu.

Drugą cechą jest zmienność stałej równania, opiewającego dla powyższego wypadku według prawa działania mas, jak wiadomo

$$\frac{(n-x)\,(1-x)}{x^2} = K_1 \qquad 1)$$

gdzie x oznacza ilość tworzącego się estru oraz wody.

Dla danego n jest x w równaniu (1) jednoznacznie określone, co jest jednak z doświadczeniem niezgodne.

Poniższa tablica przedstawia w pierwszych trzech kolumnach rezultaty doświadczeń Berthelota i L. Péan de Saint Gillesa[1]) w czwartej zaś, obliczoną według równania (1) wartość stałej K_1 równania.

Nr.	Kwas	Alkohol	Ester	K_1
1	5,00	1,00	0,966	0,147
2	2,24	1,00	0,876	0,220
3	2,00	1,00	0,858	0,220
4	1,50	1,00	0,819	0,184
5	1,00	1,00	0,665	0,254
6	1,00	1,5	0,779	0,262
7	1,00	2,00	0,828	0,413
8	1,00	2,80	0,856	0,277
9	1,00	3,00	0,882	0,322
10	1,00	4,00	0,902	0,373
11	1,00	5,4	0,920	0,424
12	1,00	12,0	0,932	0,870
13	1,00	19,0	0,950	1,01
14	1,00	500,0	1,00 ?	?

[1]) Tłumaczenie niemieckie A. Ladenburga: Untersuchungen über die Affinitäten, über Bildung und Zersetzung der Aether, (Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaften, Nr. 173).

Tablica wykazuje rzucający się w oczy przyrost wartości K_1 z rosnącą ilością alkoholu. Porównywając wartość x szeregów 1—4 z wartościami x szeregów 6—11 widzimy, że wartości x w szeregach 1 do 4 są większe od wartości odpowiednich szeregów 6 do 11.

Dla ścisłości nadmienić należy, że już uwagi Berhelota nie uszło to silniejsze działanie nadmiaru kwasu na alkohol niż nadmiaru alkoholu na kwas, większej jednak do tego wagi nie przywiązywał.

Różne działania nadmiaru alkoholu i kwasu ilustruje najlepiej graficzne przedstawienie.

Krzywa I przedstawia działanie n moli alkoholu na jeden mol kwasu, krzywa II działanie n moli kwasu na jeden mol alkoholu.

Obie krzywe są zupełnie różne a przedstawiają funkcje ciągłe, co dowodzi zupełnie innego ilościowego przebiegu tworzenia się estru pod wpływem nadmiaru alkoholu, a innego pod wpływem nadmiaru kwasu. Uzgodnienie z prawem działania mas wymagałoby połączenia obu krzywych, coby dało linję łamaną, której załamania wyrażałby musiały ogromne błędy eksperymentu.

Taką krzywą przedstawia krawędź płaszczyzny na rysunku szrafirowanej, wykreślona przez wszystkie punkty po kolei bez uwzględnienia, czy n oznacza ilość moli alkoholu czy też kwasu.

Tłumaczenie, że przyczyną tworzenia się różnych ilości estru jak i zmienności stałej równania K_1 jest okoliczność, że rozczynnikiem jest mieszanina o zmiennym składzie, prowadziłoby do twierdzenia, że prawo działania mas zachowuje swą ważność tylko dla rozczynów o niezmiennym składzie rozczynnika, a zatem tylko dla roztworów nieskończenie rozcieńczonych.

Konsekwentnie postępując musiałoby się przyjąć dwa równania o dwu różnych stałych, a to jedno dla rozczynu jednego mola alkoholu w nieskończenie wielkim nadmiarze kwasu—drugie dla rozczynu jednego

mola kwasu w nieskończenie wielkim nadmiarze alkoholu. Żadne wspólne równanie wogóle istniećby nie mogło.

W sposób dotychczasowy formułowane prawo równowagi chemicznej było dla systemów ciekłych dosłownie tylko prawem działania mas, a nie uwzględniało tak często przy reakcjach zachodzących zmian objętościowych — ani kontrakcji, ani dylatacji. Jeżeli prawo działania mas to czyniło, to jedynie tylko przez podanie objętości mieszaniny reakcyjnej w stanie równowagi, niekiedy zaś — skutkiem występowania poszczególnych stężeń w odpowiednich potęgach — objętość we wzorach wogóle nawet się nie ukazywała.

Najbliższym przykładem może być równanie (1).

Prawo działania mas opiera się na pojęciu aktywnych mas działających substancyj. Pod aktywną masą rozumiemy, jak wiadomo, ilość moli danej substancji zawartych w stanie równowagi chemicznej w jednostce objętości mieszaniny reakcyjnej.

Chcąc zadość uczynić potrzebie uwzględnienia wpływu wyżej wspomnianych zmian objętościowych, zachodzących skutkiem procesu chemicznego w rozczynie reakcyjnym, należy te zmiany objętościowe przypisać jednej lub więcej z działających substancyj, ewentualnie rozczynnikowi.

Wyrazem matematycznym, zbudowanym analogicznie do wyrazu dla aktywnej masy, a uwzględniającym zmiany objętościowe będzie iloraz przedstawiający ilość jednostek objętościowych danej substancji zawartych w stanie równowagi chemicznej w jednostce objętościowej mieszaniny reakcyjnej.

Wyraz ten należy nazwać: *„aktywna objętość"*. Oznaczając aktywną objętość przez z otrzymuje się zależność

$$\frac{mf \pm C}{V} = z \qquad 2)$$

gdzie m oznacza ilości moli danej substancji zawartych w stanie równowagi chemicznej, f objętość drobinową, t. j. iloraz ciężaru drobinowego przez ciężar właściwy danej substancji, C kontrakcję lub dylatację tejże substancji, jakiej ona w danym systemie uległa, V zaś łączną objętość rozczynu.

Hipoteza działania czynnych objętości usuwa, jak się w dalszym ciągu okaże, na początku wspomniane niezgodności eksperymentu z prawami równowagi chemicznej.

Oznaczając przy procesie tworzenia się octanu etylowego przez:

f_a objętość drobinową alkoholu
f_k „ „ kwasu octowego
f_w „ „ wody
f_e „ „ octanu etylowego

a kontrakcję alkoholu
k „ kwasu octowego
w „ wody
e „ octanu etylowego

otrzymuje się dla wypadku działania n moli alkoholu na jeden mol kwasu najogólniejsze równanie uwzględniające ewentualną kontrakcję wszystkich czterech składników

$$\frac{((n-x)\,f_a-a_3)\;((1-x_3)\,f_k-k_3)}{(x_3\,f_e-e_3)\;(x_3\,f_w-w_3)} = K_3 \qquad 3)$$

Wychodząc z ogólnego założenia fizyczno-chemicznych metod, że stosunek obserwowanej zmiany danej własności fizycznej do jej zmiany granicznej, t. j. do zmiany przy całkowitej przemianie chemicznej jest miarą zaszłej przemiany chemicznej, pisać możemy,

$$\frac{k}{k_\infty} = \frac{a}{a_\infty} = x, \qquad 4)$$

gdzie k_∞ i a_∞ oznaczają ewentualne kontrakcje kwasu i alkoholu jakieby nastąpić musiały w razie zupełnej estryfikacji już to jednego mola alkoholu pod wpływem nieskończenie wielkiego nadmiaru kwasu octowego już też jednego mola kwasu octowego pod wpływem nieskończenie wielkiego nadmiaru alkoholu etylowego, x zaś oznacza, jak poprzednio, ilość tworzącego się estru.

Również z tego samego założenia ogólnego wychodząc, przyjąć się musi

$$\frac{w}{w_\infty} = \frac{e}{e_\infty} = 1 - x \qquad 5)$$

gdzie w_∞ i e_∞ oznaczają kontrakcję wody i estru, jakieby nastąpiły w razie utworzenia się jednego mola kwasu octowego i jednego mola alkoholu etylowego już to z *jednego* mola estru pod wpływem nieskończenie wielkiego nadmiaru wody, już też z jednego mola wody pod wpływem nieskończenie wielkiego nadmiaru estru.

Równanie (3) pisać można ze względu na relację (4) i (5) w formie:

$$\frac{\left(n-x_3\left(1+\frac{a_\infty}{f_a}\right)\right)f_a\left(1-x_3\left(1+\frac{k_\infty}{f_k}\right)\right)f_k}{\left(x_3\left(1+\frac{w_\infty}{f_w}\right)-\frac{w_\infty}{f_w}\right)f_w\left(x_3\left(1+\frac{e_\infty}{f_e}\right)-\frac{e_\infty}{f_e}\right)f_e} = K_3 \qquad 6)$$

W przypadku działania n moli kwasu octowego na 1 mol alkoholu etylowego równanie odnośne byłoby

$$\frac{((1-x_7)\,f_a-a_7)\;((n-x_7)\,f_k-k_7)}{(x_7\,f_e-e_7)\;(x_7\,f_w-w_7)} = K_3 \qquad 7)$$

lub ze względu na relacje (4) i (5)

$$\frac{\left(1-x_1\left(1+\frac{a_\infty}{f_a}\right)\right)f_a\left(n-x_1\left(1+\frac{k_\infty}{f_k}\right)\right)f_k}{\left(x_1\left(1+\frac{w_\infty}{f_w}\right)-\frac{w_\infty}{f_w}\right)f_w\left(x_1\left(1+\frac{e_\infty}{f_e}\right)-\frac{e_\infty}{f_e}\right)f_e}=K_3 \qquad 8)$$

Przez odjęcie równań (6) i (8) otrzymujemy:

$$\frac{\left(n-x_3\left(1+\frac{a_\infty}{f_a}\right)\right)\left(1-x_3\left(1+\frac{k_\infty}{f_k}\right)\right)}{\left(x_3\left(1+\frac{w_\infty}{f_w}\right)-\frac{w_\infty}{f_w}\right)\left(x_3\left(1+\frac{e_\infty}{f_e}\right)-\frac{e_\infty}{f_e}\right)}=\frac{\left(1-x_1\left(1+\frac{a_\infty}{f_a}\right)\right)\left(n-x_1\left(1+\frac{k_\infty}{f_k}\right)\right)}{\left(x_1\left(1+\frac{w_\infty}{f_w}\right)-\frac{w_\infty}{f_w}\right)\left(x_1\left(1+\frac{e_\infty}{f_e}\right)-\frac{e_\infty}{f_e}\right)}$$

z czego wynika, że x_3 może być równe x_1 tylko dla warunku:

$$1+\frac{a_\infty}{f_a}=1+\frac{k_\infty}{f_k}$$

a zatem

1) dla $a_\infty = k_\infty = 0$ lub

2) dla $\frac{a_\infty}{f_a}=\frac{k_\infty}{f_k}$,

t. j. primo, gdyby ani alkohol ani kwas kontrakcji nie ulegały, secundo, gdyby kontrakcje graniczne były wprost proporcjonalne do objętości drobinowych.

Warunki te przedstawiają zatem zupełnie szczególne wypadki i tylko w tych wypadkach możnaby się spodziewać otrzymania tych samych ilości estru przy działaniu n moli alkoholu na jeden mol kwasu, co przy działaniu n moli kwasu na jeden mol alkoholu.

We wszystkich innych przypadkach przedstawianych według prawa działania mas przy pomocy równań kształtu równania (1) ilości estru musiałyby być różne.

Prawo działania mas przewiduje, że w razie działania tak nieskończenie wielkiego nadmiaru alkoholu na jeden mol kwasu, jak i w razie działania nieskończenie wielkiego nadmiaru kwasu na jeden mol alkoholu estryfikacja musi być zupełna, że po wstawieniu w równanie (1)

$$n = \infty$$

otrzymuje się jako warunek tworzenia się maksymalnej ilości estru wyczerpanie składnika znajdującego się w rozczynie w ilości jednego mola, a zatem warunek

$$1 - x = 0$$

Stanowisko czynnych objętości wskazuje na różne możliwości. Wychodząc z ogólnego równania (6) otrzymamy po wstawieniu

$$n = \infty$$

jako granicę estryfikacji warunek:

$$1 - x_3\left(1 + \frac{k_\infty}{f_k}\right) = 0$$

to znaczy, że dla każdej większej od 0 wartości kontrakcji granicznej k_∞ będzie:

$$x_3 < 1$$

a tylko dla:

$$k_\infty = 0 \text{ będzie: } x_3 = 1$$

czyli, że przy działaniu nieskończenie wielkiego nadmiaru alkoholu na jeden mol kwasu ilość estru będzie: $x_3 = 1$ jeżeli kwas nie ulega kontrakcji — w przeciwnym przypadku maksymalna ilość estru będzie mniejsza od jednego mola.

Wychodząc z równania (8) otrzymamy po wstawieniu: $n = \infty$ jako warunek maksymalnej estryfikacji równanie

$$1 - x_7\left(1 + \frac{a_\infty}{f_a}\right) = 0$$

wyrażające, że przy działaniu nieskończenie wielkiego nadmiaru kwasu na jeden mol alkoholu ilość estru będzie równa jednemu molowi, jeżeli alkohol nie ulega przy tem kontrakcji — w przeciwnym przypadku maksymalna ilość estru będzie mniejsza od jednego mola.

Reasumując z powyższego stwierdzamy 1. że przy działaniu nadmiaru n moli alkoholu na jeden mol kwasu ilość estru może być różna od ilości tworzącej się przy działaniu nadmiaru n moli kwasu na jeden mol alkoholu oraz 2. że przy działaniu nieskończenie wielkiego nadmiaru alkoholu na jeden mol kwasu wytworzyć się powinna w przypadku gdyby tylko kwas ulegał kontrakcji ilość estru mniejsza od jednego mola, a zatem mniejsza od ilości wytworzonej pod działaniem nieskończenie wielkiego nadmiaru kwasu na jeden mol alkoholu. W konsekwencji dochodzimy do przekonania, że najprostszą przyczyną przedstawionego przy pomocy krzywej słabszego działania alkoholu na kwas, niż kwasu na alkohol może być kontrakcja kwasu octowego w rozcieńczonych rozczynach alkoholowych. Doszedłszy do przekonania, że kwas ulega kontrakcji, należałoby w razie działania n moli alkoholu na jeden mol kwasu nie używać w równaniu (1) wyrazu $(1 - x)$, jak to czyni prawo działania mas, ale wyrazu $\left(1 - x\left(1 + \frac{k_\infty}{f_k}\right)\right)$ zawartego w równaniu (6) i (8), zatem wartości mniejszej, a w stosunku do $(1 - x)$ z rosnącem n coraz silniej malejącej.

Użycie w równaniu (1) niewłaściwego wyrazu $(1 - x)$ zamiast wyrazu $\left(1 - x\left(1 + \frac{k_\infty}{f_k}\right)\right)$ przedstawiającego mniejsze wartości cyfrowe powodo-

wać musi stały przyrost wartości K_1 co też doświadczenie — jak wskazuje tablica — potwierdza.

W tym związku przyczynowym z jednej strony wzrostu stałej K_1 dla szeregów od 1 do 14, a z drugiej strony wywierania mniejszego wpływu przez n moli alkoholu na jeden mol kwasu niż przez n moli kwasu na jeden mol alkoholu, widzimy potwierdzenie działania aktywnych objętości.

Streszczenie.

Na podstawie doświadczalnych prac Berthelota i L. Péan de Saint Gilles'a nad tworzeniem się estrów, autor dowodzi że równowaga chemiczna jest ceteris paribus funkcją „aktywnych objętości", a nie aktywnych mas.

Pod aktywną objętością rozumie autor iloraz objętości substancji, znajdującej się w stanie równowagi chemicznej, przez objętość całej mieszaniny reakcyjnej, przy uwzględnieniu zachodzących kontrakcji względnie dylatacji.

Oznaczając przez m ilość moli danej substancji, przez f jej objętość drobinową, przez C jej zmienną kontrakcję (ewentualnie dylatację) przez V łączną objętość rozczynu otrzymuje się dla aktywnej objętości równanie

$$z = \frac{mf \pm C}{V}$$

podczas gdy dla aktywnej masy

$$c = \frac{m}{V}.$$

Przyjęcie zasady działania aktywnych objętości wyjaśnia w przypadku tworzenia się octanu etylowego przyczynę mniejszego działania n moli alkoholu etylowego na 1 mol kwasu octowego niż działanie n moli kwasu octowego na 1 mol alkoholu etylowego — nadto zaś tłumaczy niezupełną estryfikację jednego mola kwasu octowego pod wpływem nieskończenie wielkiego nadmiaru alkoholu etylowego.

Zasada działania aktywnych objętości pozwala obliczyć granicę tej niezupełnej estryfikacji.

Berlin.

Zusammenfassung.

Auf Grund der experimentellen Untersuchungen von Berthelot und L. Péan de Saint Gilles über die Bildung der Ester, kommt

der Verfasser zu dem Schluss, dass ceteris paribus, das chemische Gleichgewicht, eine Funktion der „activen Volumina" und nicht der activen Massen ist.

Unter activem Volum ist der Quotient aus dem Volum einer im chemischen Gleichgewicht befindlichen Substanz durch das Gesamtvolum des Reaktionsgemisches zu verstehen und dies unter Berücksichtigung der eintretenden Kontraktionen resp. Dillatationen.

Bezeichnet man mit m die Anzahl Mole der gegebenen Substanz, mit f ihr Molekularvolum, mit C ihre variable Kontraktion resp. Dillatation, mit V das Gesamtvolum der Lösung — so erhält man für das active Volum z die Gleichung

$$z = \frac{mf \pm C}{V}$$

für die active Masse c dagegen

$$c = \frac{m}{V}.$$

Die Annahme eines Volumwirkungsprinzips erklärt im Falle der Bildung von Aethylacetat die Ursache einer geringeren Wirkung von n Molen des Aethylalkohols auf ein Mol Essigsäure als der Wirkung von n Molen Essigsäure auf ein Mol Aethylalkohol überdies erklärt es die unvollständige Esterifikation von einem Mol Essigsäure durch einen unendlich grossen Ueberschuss von Aethylalkohol.

Das Volumwirkungsprinzip gestattet die Grenze obiger unvollständigen Esterifikation zu berechnen.

Berlin.

STEFAN POZNAŃSKI.

O równowadze estryfikacji w fazie ciekłej.

Sur l'équilibre de la réaction d'éthérification dans la phase liquide.

Jak wiadomo reakcja estryfikacji w szczególności reakcja kwasu octowego z alkoholem etylowym była jedną z tych kilku, na których odkryte zostało prawo działania mas. Do chwili obecnej jest ona uważana za klasyczny przykład stosowalności tego prawa, a zarazem, jak się zazwyczaj przyjmuje, daje możność stwierdzenia, że zarówno katalizatory, jak i obojętne substancje, nie zmieniają wartości liczbowej t. zw. stałej równowagi. Pozostawiając ostatnią sprawę całkowicie na uboczu, ograniczę się z drugiej strony tylko do wymienionych już związków, przytem w stanie ciekłym i z wyłączeniem udziału jakichkolwiek innych substancyj (prócz octanu etylu i wody). Postaram się wyjaśnić, czy prawo działania mas daje się stosować w tym zakresie w postaci najprostszej, odpowiadającej równaniu stechjometrycznemu. W tym celu ponownie przeliczyłem dane z literatury oraz dokonałem odpowiednich pomiarów.

CZĘŚĆ HISTORYCZNA.

Pierwszemi badaniami zarówno nad kinetyką, jak statyką estryfikacji i hydrolizy estru w ośrodku obojętnym były klasyczne prace Berthelot'a i Péan de Saint-Gilles'a[1]). Poddano badaniu szereg kwasów tłuszczowych i alkoholi; najobfitszy materjał dotyczy octanu etylu. Metodyka badań była opracowana z wyjątkową skrupulatnością i precyzją. Ilość wykonanych doświadczeń jest bardzo znaczna. W wyniku badań swych autorzy wyjaśnili wpływ nadmiaru substratu oraz gotowego produktu reakcji na jej przebieg; wykazali asymptotyczność przebiegu reakcyj przy zbliżeniu do „granicy", lub, jak się już gdzieniegdzie

[1]) M. Berthelot i L. Péan de Saint-Gilles, Ann. chim. phys. (3) **65**, 385 (1862); **66**, 5 (1862); **68**, 225 (1863). W przekładzie niemieckim: „Untersuchungen über die Affinitäten. Ueber Bildung und Zersetzung der Aether" w „Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaften" Nr. 173 (Leipzig 1910).

wyrażają — „równowagi"; zdefinjowali empirycznie samo pojęcie równowagi; wyjaśnili kierunek przesunięcia jej przy wprowadzeniu nowej ilości jednej z substancyj reagujących lub jej usunięciu. Berthelot i L. Péan de Saint-Gilles wykazali dalej przyśpieszający wpływ wzrostu temperatury i niezależność równowagi od niego, oraz niezależność przebiegu reakcyj i równowagi od wielkich nawet ciśnień zewnętrznych.

Należy dalej podnieść objaśnienie zasadniczej różnicy między estryfikacją a zobojętnianiem — przez przewodnictwo elektryczne roztworów kwasów, zasad i soli. Związane z tem jest objaśnienie drobnego w stosunku do tych ogólnych zagadnień i mało znanego spostrzeżenia autorów, które należy tutaj podkreślić: dany nadmiar kwasu w stosunku do alkoholu bardziej przyśpiesza estryfikację i znaczniej przesuwa równowagę, niż ten sam (molowo) nadmiar alkoholu względem kwasu; zachodzi to i w nieobecności nadmiaru wody, lecz tem silniej, im większy jest nadmiar wody; przyczyną tego ma być właśnie większe przewodnictwo kwasu, niż alkoholu [1]). Podobnie należy podkreślić spostrzeżenie, że gdy naogół znaczny nadmiar jednego z ciał reagujących powoduje zupełny praktycznie zanik drugiego przy osiągnięciu równowagi, nadmiar wody daje pod tym względem odchylenie: pozostaje w nim pewne niewielkie, lecz dające się stwierdzić stężenie estru [2]). Nie uszedł uwagi badaczy znany (i zrozumiały obecnie) fakt, że w bardzo rozcieńczonym wodno-alkoholowym roztworze procent dającego się zestryfikować kwasu nie zależy od jego ilości. Zapomocą równań i krzywych empirycznych autorzy potrafili dość dobrze przewidywać dla różnych mieszanin procent kwasu, który uległ zestryfikowaniu.

Berthelot i Péan de Saint-Gilles zdawali sobie również dobrze sprawę z komplikującego wpływu dwufazowości układu zarówno w wypadku faz ciekłej i gazowej, jak dwu ciekłych.

Uzupełnieniem tych prac jest praca z 1877 r. [3]), w której Berthelot komunikuje wyniki co do równowagi estryfikacji w temperaturze pokojowej, uzyskane po kilkunastoletniem staniu. Stwierdził on niezależność stopnia estryfikacji od temperatury (od pokojowej do 200°) w granicach dość znacznego zresztą błędu doświadczenia (1—2%).

Wyniki Berthelot'a i Péan de Saint-Gilles'a stały się jedną z podstaw, na których Guldberg i Waage oparli prawo działania mas — zarówno w pierwszej swej pracy jeszcze z 1867 r. [4]), prawie

[1]) loc. cit.: str. 114, 169, 196—7, 228 i 230 niemieckiego wydania.

[2]) loc. cit.: str. 183 i 185 niemieckiego wydania.

[3]) M. Berthelot, Compt. rend. **85**, 883 (1877); Ann. chim. phys. (5) **14**, 441 (1878).

[4]) C. M. Guldberg i P. Waage, „Etudes sur les affinités chimiques", Christiania 1867, str. 74. W przekładzie niemieckim: „Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaften" Nr. 104 (Leipzig 1899).

nieznanej naówczas, ze względu na małe rozpowszechnienie odnośnego druku — program uniwersytetu w Oslo (Chrystjanji) — poza Norwegją, jak i w późniejszej, przełomowej pracy z 1879 r. [1]). Od tego czasu reakcje estryfikacji i hydrolizy estrów bez udziału katalizatora, w szczególności zaś ich stan równowagi, cytowane są, jako klasyczny przykład stosowalności prawa działania mas, zgodnie z prostem równaniem kinetycznem:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x) - k'(c+x)(d+x);$$

„stała" zaś równowagi K_c, wyrażająca stosunek iloczynu stężeń molowych estru i wody do iloczynu stężeń molowych kwasu i alkoholu, jest przyjmowana dla octanu etylu najczęściej, zgodnie z Guldberg'iem i Waage'm, za 4 i uważana za istotnie niezmienną. Tem kategoryczniej podkreślić należy, że omawiane genjalne uogólnienie do danych reakcyj stosuje się w powyższej prostej postaci już w obliczeniach autorów — tylko zgruba. Pominięte zostały spostrzeżenia Berthelot'a i Péan de Saint-Gilles'a: nie tylko słabiej podkreślona odrębność w zachowaniu znacznego nadmiaru wody wobec estru w stanie równowagi, lecz i silnie podkreślona różnica między nadmiarami — kwasu i alkoholu — obie sprzeczne ze ścisłą stosowalnością prawa działania mas. Istotnie, w pracy Guldberg'a i Waage (z 1879 r.) nie spotykamy danych dla mieszanin z nadmiarem kwasu (z jednym wyjątkiem), jednak i w podawanych widoczne są znaczne rozbieżności. Aby wykazać to, wystarcza, pomijając obliczenia danych kinetycznych, rozważyć poniższą tabelkę tych autorów, zestawiającą dane doświadczalne o równowadze z obliczeniami, opartemi na przyjęciu, że „stała" równowagi równa jest 4.

Tablica I.

Początkowo moli				Estryfikuje się moli	
Kwasu octowego	alkoholu etylow.	octanu etylu	wody	obserw.	oblicz.
1	1	0	0	0,665	0,667
1	2	0	0	0,828	0,845
1	4	0	0	0,902	0,930
2	1	0	0	0,858	0,845
1	1	1,6	0	0,521	0,492
1	1	0	3	0,407	0,409
1	1	0	23	0,116	0,131
1	2	0	98	0,073	0,073

[1]) C. M. Guldberg i P. Waage, J. prakt. Chem. **19**, 69 (1879).

W tablicy powyższej dostrzegamy podkreślony już fakt, iż nadmiar kwasu daje wynik za wysoki, nadmiar zaś alkoholu — za niski. Pełnego, więc bardzo obszernego zestawienia danych Berthelot'a i Péan de Saint-Gilles'a dokonał van't Hoff[1]) w 1877 r. (przed drugą pracą Guldberg'a i Waage) w ten sam sposób, co ci autorzy; w zestawieniu tem spotykamy znaczniejsze jeszcze rozbieżności.

W r. 1883 wyszła jedyna do chwili obecnej praca, w której podkreślono, jak wyżej, niestosowalność prawa działania mas do równowagi estryfikacji w postaci, podanej przez Guldberg'a i Waage. Autorem tej zapomnianej zupełnie pracy był Schwab[2]), który nietylko zaznaczył, że różny wpływ nadmiarów kwasu i alkoholu na równowagę jest sprzeczny z tem prawem, ale potwierdził odnośne oznaczenia również na podstawie własnych pomiarów, zupełnie zgodnych z wynikami Berthelot'a i Péan de Saint-Gilles'a. Odchylenie to od prawa działania mas objaśnia różnicą objętości cząsteczek kwasu i alkoholu. Co się tyczy natomiast kinetyki estryfikacji, to autor wykazuje, że estryfikacja przy równoważnych stężeniach kwasu octowego i alkoholu etylowego przebiega, w myśl danych Berthelot'a i Péan de Saint-Gilles'a, najzupełniej niezgodnie z równaniem Guldberg'a i Waage: „stała" zmniejsza się stopniowo do $\frac{1}{4}$.

Olbrzymi szereg prac późniejszych z dziedziny kinetyki estryfikacji i hydrolizy estrów wykazał, że reakcje te mają bardzo złożony przebieg. Oczywiście, gdy mechanizm reakcji nie odpowiada jej równaniu stechjometrycznemu, odpada kinetyczne uzasadnienie niezmienności t. zw. „stałej równowagi", tembardziej, że czynne są zapewne tylko cząsteczki niezasocjowane i że można z całą pewnością twierdzić, iż stale dla substancyj, powstających w reakcji, wzmaga się asocjacja, dla zanikających maleje, wszystkie zaś substancje reagujące, z wyjątkiem estrów, należą do silnie zasocjowanych. Zaznaczyć należy, że ten doniosły czynnik nie był prawie wcale uwzględniany dotychczas.

Ponieważ dowód termodynamiczny niezmienności „stałej" daje się przeprowadzić tylko dla reakcyj między gazami doskonałemi (może przy odpowiednich założeniach — też między cieczami doskonałemi), więc zagadnienie równowagi reakcji w cieczy traktować możemy wyłącznie empirycznie. W przeciwieństwie do zestawień Guldberg'a i Waage oraz van't Hoff'a, porównam obliczone przeze mnie wartości K_c (dla *wszystkich* mieszanin badanych przez autorów). Wyniki wszystkich prac późniejszych, bez porównania mniej liczne zestawię później z odpowiedniemi danemi Berthelot'a i Péan de Saint-Gilles'a. Jak się przekonamy, późniejsze prace nie wnoszą zasadni-

[1]) J. H. van't Hoff. Ber. **10**, 669 (1877).
[2]) L. C. Schwab. Rec. trav. chim. **2**, 46 (1883)

czych zmian do wyników owych klasycznych badań, do dnia dzisiejszego zachowujących swe doniosłe znaczenie.

W poniższem zestawieniu podany jest skład molowy mieszanin nie w stanie równowagi, a w początku reakcji estryfikacji (odpowiednio daje się to przeliczyć i wtedy, gdy w rzeczywistości przeprowadzano hydrolizę estru). Mieszaniny takie zawierać mogą, prócz kwasu i alkoholu, jeden tylko z produktów reakcji, jeśli mianowicie wprowadzono go w nadmiarze. Poniższe tablice dotyczą tych mieszanin, które nie zawierają nadmiaru żadnego z produktów estryfikacji, lub też zawierają nadmiar wody.

Każdą mieszaninę charakteryzują 2 stosunki ilości moli:

$$n_1 = \frac{[\text{kwas}]}{[\text{alkohol}]} \qquad p = \frac{[\text{woda}]}{[\text{alkohol}]}$$

lub też:

$$n_2 = \frac{[\text{alkohol}]}{[\text{kwas}]} \qquad q = \frac{[\text{woda}]}{[\text{kwas}]}$$

(Oczywiste jest iż:

$$n_2 = \frac{1}{n_1}; \quad q = \frac{p}{n_1} = pn_2).$$

Tablica 2-ga dotyczy mieszanin o różnej zawartości wody, a równoważnych ilościach kwasu i alkoholu ($a = b$), w tym więc wypadku:

$$n_1 = n_2 = 1; \quad p = q.$$

Dane w następnych tablicach zgrupowane są tak, by w przybliżeniu zachowywać stałą w danej tablicy wartość n_1, względnie n_2. Lewa część każdej tablicy dotyczy mieszanin o nadmiarze kwasu ($n_1 > 1$; $n_2 < 1$), prawa zaś — o takim samym (molowo) nadmiarze alkoholu ($n_2 > 1$; $n_1 < 1$). W każdej z tych części podane są wartości tej z 2 wielkości n, która jest większa od 1 (a więc w lewej n_1, w prawej n_2), oraz odpowiedniej wielkości dla wody (a więc w lewej p, w prawej q), przez co zachowana jest symetrja warunków dla kwasu i alkoholu. Jak już zaznaczyłem, stałość n_1 czy n_2 w tablicy utrzymana jest tylko w przybliżeniu, co spowodowane jest oczywista przez charakter danych; granice, w których wahają się wartości obu stosunków n podane są u góry tablicy. W rubryce pierwszej wskazane są wartości p lub q, w drugiej — dokładne wartości n_1 lub n_2; w trzeciej — temperatura, w której oznaczono równowagę; w czwartej podany przez autorów procent zestryfikowania kwasu przy nadmiarze alkoholu, lub alkoholu — przy nadmiarze kwasu (gdy autorzy podają inaczej — już po odpowiedniem przeliczeniu); w piątej — K_c; wreszcie w uwagach — Nr. odnośnej stronicy w niemieckiem wydaniu pracy Berthelot'a i Péan de Saint Gilles'a. (Posiłkując się niem, pomijałem stale te dość liczne dane van't Hoffa, które widocznie zaczerpnięte zostały z innego źródła, gdyż, jak stwierdziłem, niema ich w omawianej pracy).

Tablica 2.

$n = 1$.

$p=q$	n	t^0	%	K_c	Uwagi
0	1	170° i 220°	66,5 [1]	3,94	str. 124
0,55	1	150°	61,4	4,80	„ 184
1	1	200°	55,9	4,48	„ 184
2	1	200°	45,2	3,69	„ 184
3	1	160°	40,7	3,94	„ 184
23	1	180°	11,6	3,43	„ 184
49	1	160—180°	8,0	4,64	„ 184

Tablica 3.

$n = 1{,}2 - 1{,}67$.

p	n_1	t^0	%	K_c	Uwagi	q	n_2	t^0	%	K_c	Uwagi
0	1,5	200°	81,9	5,44	str.168	0	1,5	200°	77,9	3,81	str.160
0,65	1,5	150°	69,2	3,73	„ 195						
0,85	1,4	180°	67,6	4,40	„ 195	0,92	1,67	160°	68,0	3,91	„ 200
						1,2	1,41	180°	60,2	3,37	„ 203
2,55 [2]	1,5	160—180°	49,8	3,02	„ 195						
	1,65	160—180°	49,8	2,59	„ 206						
						3,07	1,2	160—180°	40,7	3,01	„ 206
7,6	1,3	160—180°	27,7	2,95	„ 194						
						10,1	1,32	160—180°	21,4	2,54	„ 207
						28,75	1,25	160—180°	11,0	3,13	„ 209
49 [2]	1,3	160—180°	10,1	4,60	„ 194						
	1,5	160—180°	12,1	4,90	„ 195 i 213						

[1]) Odrzucam: 67,3% dla 200° (str. 124).

[2]) Zapewne dotyczy tego samego pomiaru — raz podanego nieściśle.

Tablica 4.

$n = 2{,}0 - 3{,}23$.

p	n_1	t^0	%	K_c	Uwagi	q	n_2	t^0	%	K_c	Uwagi
0	2	200°	85,8	4,54	str.168	0	2	200°	82,8	3,40	str160
	2,24	160—180°	87,6	4,54	„ 168		2,8	160—180°	85,6	2,62	„ 160
							3	200°	88,2	3,11	„ 160
0,8	2	160°	75,0	3,72	„ 195						
						1	3	200°	80,9	3.50	„ 191
						2	3	200°	73,9	3,43	„ 191
						2,5	3	200°	68,4	2,98	„ 191
7,6	2	160—180°	37,8	2,99	„ 195						
						8	3	160—180°	46,8	2,94	„ 191
						8,23	3,23	160—180°	46,8	2,77	„ 206
						20	2,63	160—180°	23,9	2,66	„ 207
48,5	3	160—180°	24,2	5,64	„ 213						
						51	2,2	160—180°	11,7	3,25	„ 209
						60,5	2,63	160—180°	12,4	3,44	„ 209
						97	2	160—180°	7,3	3,97	„ 212

Przy większych wartościach n znajdujemy dla nadmiaru kwasu tylko 1 mieszaninę:

p	n_1	t^0	%	K_c	Uwaga
0	5	100°	96,6	6,80	str. 168
		Temp. pokoj.	97,2	8,38(?)	„ 117

Następujące tablice dotyczą tylko mieszanin o nadmiarze alkoholu:

Tablica 5.

$n = 4 - 5{,}5$.

q	n_2	t^0	%	K_c	Uwagi
0	4	200°	90,2	2,68	str. 160
	5 [1])	?	91,5	2,41	—
	5,5	160 — 180°	92,0	2,31	str. 192
14	5,5	160 — 180°	49,6	2,85	„ 192
42	5,5	160 — 180°	24,0	2,54	„ 192
[2]) 115	5	160 — 180°	12,7	3,44	„ 209
[2]) 126	5,5	160 — 180°	12,7	3,42	„ 192
196	4	160 — 180°	7,5	4,05	„ 192

[1]) Schwab podaje ten wynik, jako zaczerpnięty z prac Berthelot'a i Péan de Saint-Gilles'a, w źródle jednak nie odnalazłem go.

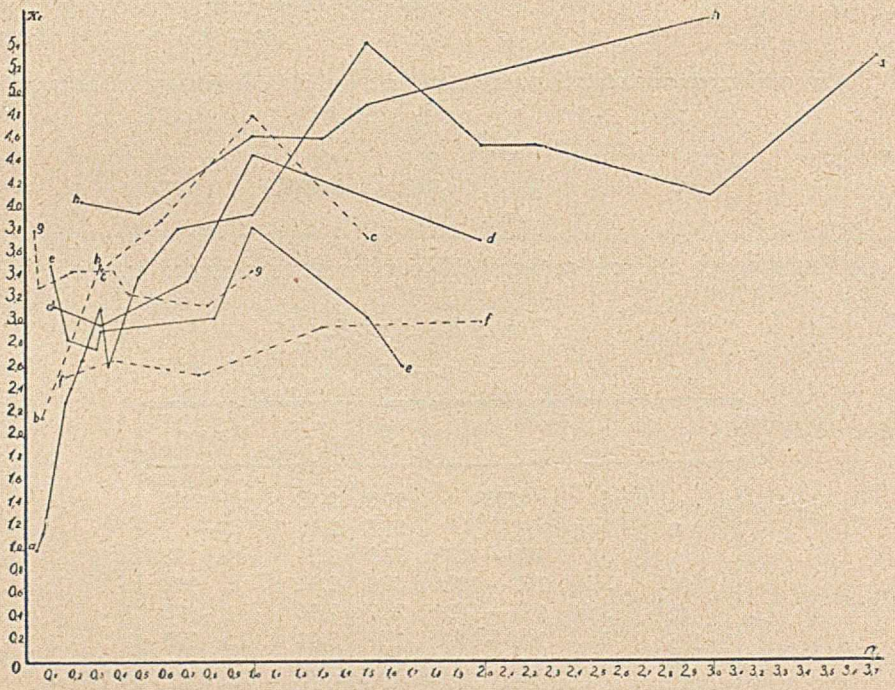
[2]) Zapewne ten sam pomiar, raz nieściśle podany.

Tablica 6.

$n = 7{,}7 - 33{,}3$.

q	n_2	t^0	%	K_c	Uwagi
0	12	160—180°	93,2	1,15	str. 160
0	19	160—180°	95,0	1,00	„ 160
4,5	15	160	85,2	2,18	„ 193
6,62	7,7	180	74,7	3,13	„ 203
25,5	10	160—180°	52,5	3,50	„ 205
[1]) 383	15,2	160—180°	12	3,46	„ 209
[1]) 400	17,4	160	12,0	3,16	„ 193
767	33,3	160—180°	14	3,80	„ 209

Z tablic powyższych widoczne jest, że: 1) w mieszaninach, niezawierających nadmiaru wody, nadmiar kwasu podwyższa K_c, nadmiar alkoholu zaś obniża; 2) woda działa niwelująco na powyższe różnice,



przyczem w mniejszych ilościach różnie wpływa na „stałą", natomiast przy znaczniejszych rozcieńczeniach powoduje niezmiennie jej wzrost.

[1]) Zapewne ten sam pomiar, raz nieściśle podany.

Dość wyraźnie zaznacza się stałość K_c przy rozcieńczeniu wodą w ilości 6 — 8 moli na mol tej substancji wyjściowej, która znajduje się w niedomiarze: K_c = ca 3. Na podstawie danych Berthelot'a i Péan de Saint-Gilles'a niepodobna rozstrzygnąć, czy rozbieżność ta nie jest przypadkowa, oraz czy wzrost, następujący zawsze przy znaczniejszych rozcieńczeniach wodą, zdąża ku wspólnej dla tych mieszanin granicy. Co do ostatniego, możnaby raczej wyrazić przypuszczenie negatywne: różnica między mieszaninami o nadmiarze kwasu czy alkoholu ujawnia się w sposób analogiczny, choć nie tak jaskrawy, jak w mieszaninach bezwodnych (w silnie rozcieńczonych wodą: 3,80 — 5,64: w bezwodnych:1,00 — 6,80).

Załączony wykres ilustruje powyższe prawidłowości. Obejmuje on całokształt danych, zarówno dla wartości n_1 i n_2 większych od 1, czy równych 1, jak dla mniejszych. Zakładana „stałość" p jest ze względu na same dane liczbowe tylko przybliżona. Z poniższego zestawienia widoczne jest, że z konieczności postępowałem tu dość dowolnie. Łamane, oznaczone kolejnemi literami, przedstawiają wartości p, zawarte w następujących granicach:

a	*b*	*c*	*d*
0	0,30—0,33	0,55—0,67	0,78—1,0

e	*f*	*g*	*h*
2—3	7,6	23	49

Wobec niesystematyczności (z powyższego punktu widzenia) danych, oraz prawdopodobieństwa, że dość znaczne pozornie odchylenia wywołane są tylko błędem pomiaru, zaniechałem wypośrodkowywania krzywych, uważając nakreślone łamane oczywiście tylko za materjał orjentacyjny. Należy zaznaczyć, że na wykresie daje się zauważyć prawidłowe rozmieszczenie maximów w szeregu łamanych. Być może systematyczne badania doświadczalne pozwoliłyby przez nakreślenie racjonalnych krzywych wyjaśnić mechanizm sprzecznych wpływów, powodujących powstawanie tych maximów.

W uzupełnieniu do powyższego, podaję poniżej te kilka danych Berthelot'a i Péan de Saint-Gilles'a, które dotyczą równowagi z nadmiarem estru; zaznaczyć należy, że stosowana wówczas metoda oczyszczania octanu etylu, według Geuther'a, prowadziła raczej do zanieczyszczania go eterem [1]), wobec czego dane te są mniej pewne, niż przytoczone powyżej. Dotyczą one wszystkie mieszaniny równocząsteczkowej kwasu i alkoholu ($n_1 = n_2 = 1$). Stosunek molowy estru do kwasu lub alkoholu oznaczam przez r.

---

[1]) por. Rocz. Chemji 8, 160 (1928).

$$r = \frac{[\text{ester}]}{[\text{kwas}]} = \frac{[\text{ester}]}{[\text{alkohol}]}$$

Tablica 7.

$n = 1$.

r	n	t^0	%	K_c	Uwagi
0	1	170°	66,5	3,94	str. 179
0,05	1	180°	63,9	3,38	„ 180
0,13	1	180°	62,6	3,38	„ 180
0,43	1	180°	58,9	3,55	„ 180
0,85	1	180°	56,3	4,17	„ 180
1,6	1	180°	52,1	4,82	„ 180

Widoczne jest, że niewielki dodatek estru zmniejsza nieco stałą, większy natomiast podwyższa ją jeszcze bardziej.

Jak już wspomniałem wyżej, Schwab podkreślił niezgodność danych Berthelot'a i Péan de Saint-Gilles'a z prawem działania mas (różnica w zachowaniu się kwasu i alkoholu), oraz poparł to spostrzeżenie wynikami własnych pomiarów. Dotyczą one mieszanin, niezawierających wprowadzonej wody, w temperaturze 200° i zgadzają się z odpowiedniemi pomiarami tych autorów (również dla 200°), z któremi Schwab zestawia swoje. Zestawienie to, uzupełnione przez wartości K_c, obliczone na podstawie jednych i drugich danych, podaję poniżej (oznaczenia, jak wyżej).

Tablica 8.

n_1	n_2	% (jak wyżej)		K_c	
		B. i P.	Schwab	B. i P.	Schwab
0,33	3	88,2	88,4	3,11	3,19
0,5	2	82,8	82.3	3,40	3,25
1	1	67,3[1])	67,2	4,24 [1])	4,20
2	0,5	85.8	85,6	4,54	4,52
3	0,33	—	90,5	—	4,11

Inni autorzy oznaczali tylko równowagę dla mieszaniny równocząsteczkowej bez wody ($n_1 = n_2 = 1$; $p = q = 0$.

Poniżej podaję oznaczony przez nich graniczny stopień estryfikacji, oraz obliczoną z niego wartość K_c (również z omówionych już prac).

[1]) Schwab przyjmuje tę liczbę autorów, którą ja pominąłem w zestawieniu (por. wyżej — tablica 2).

Tablica 9.

Autor	Rok		Temper.	%	K_c
Berthelot i Péan de St. Gilles.	1863	l. c.	170°	66,5	3,94
„ „	1863	„	200°	67,3	4,24
„ „	1863	„	220°	66,5	3,94
Berthelot	1877	l. c.	Pokoj.	65,2	3,51
„	1877	„	260°	66,3	3,87
Mienszutkin	1880	„ [1])	155°	66,6	3,97
Schwab	1883	l. c.	200°	67,2	4,20
Euler	1901	„ [2])	0—60°	—	3,70
Tobin	1920	„ [3])	100°	65,78	3,70
Świętosławski i Józefowicz	1925	„ [4])	75°	65,73	3,68

Dwa ostatnie wyniki dobrze zgadzają się ze sobą i z wynikami Euler'a, odbiegając wyraźnie od liczby 4 dla K_c — z pomiarów dawniejszych autorów (niskie liczby dla temperatury pokojowej u Berthelot'a sam autor tłumaczył nieosiągnięciem równowagi). Co się tyczy wyników Elise Tobin, to poszczególne próby dały wahania od 65,55 do 66,02% (l. c. str. 45), co spowodowane jest błędami analizy (np. błąd odczytania na biurecie 0,1% — l. c. str. 7; dalej, jak i u dawniejszych autorów, nie wyeliminowano wpływu CO_2 na miareczkowanie — [5]). Wadą tej pracy jest również niedokonanie hydrolizy estru, co jedynie mogłoby udowodnić osiągnięcie granicy przy estryfikacji. To też praca ta, której cel był zresztą inny, nie wykazuje jeszcze słuszności liczby 3,7, zamiast 4, jako wartości K_c dla mieszaniny „równocząsteczkowej".

Udowodniły to badania przedwstępne W. Świętosławskiego i E. Józefowicza przystosowaną do tego celu metodą ebuljoskopową, która w zasadzie może dać większą dokładność, niż analityczna.

Wspomnieć należy jeszcze o wysuniętem przez Elise Tobin (l. c. str. 20) przypuszczeniu, że przy zbyt długotrwałem utrzymywaniu mieszaniny w wysokiej temperaturze następuje jakaś reakcja uboczna (rozkład— „decomposition"), powodująca pozór wyższego stopnia estryfikacji w bardzo zresztą poprawnych, zdaniem autorki, dawniejszych pracach: wskazuje, iż w pracy Mienszutkina (l. c.) po ustaleniu się na dłuższy

[1]) N. Mienszutkin, Ann. chim. phys. (5) **20**, 304 (1880).
[2]) H. von Euler, Z physik. Chem. **36**, 405 (1901).
[3]) Elise Tobin, Dissertation, Bryn Mawr College (Easton, Pa 1920).
[4]) W. Świętosławski i E. Józefowicz, Rocz. Chemji **5**, 294 (1925).
[5]) Por. Rocz. Chemji **8**, 152 (1928).

przeciąg czasu około 66,0% estryfikacji (rzeczywista granica?) następuje później wzrost do 66,4 — 66,7%.

W wyniku wszystkich badań powyższych stwierdzić trzeba, iż niema żadnej podstawy do przyjmowania stałości K_c dla octanu etylu, ani też do liczby 4, jako wartości K_c przy mieszaninie „równocząsteczkowej". Istniejący materjał liczbowy nie wystarcza do wyjaśnienia zależności K_c od poszczególnych czynników, co dopiero pozwoliłoby na ustalenie nowej, chociażby empirycznej stałej równowagi.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.

Ze względu na brak jakiegokolwiek materjału liczbowego, dotyczącego stałości K_c, od zgórą lat 40, postanowiłem sprawdzić tytułem próby niektóre choćby dane Berthelot'a i Péan de Saint-Gilles'a oraz Schwab'a. Stosowałem metodę analityczną, starając się możliwie zwiększyć jej dokładność: metoda ebuljoskopowa przedstawia narazie zbyt wielkie trudności. Obrałem prócz mieszaniny „równocząsteczkowej" po 1 mieszaninie z nadmiarem kwasu, alkoholu i wody.

Co się tyczy nadmiaru kwasu i alkoholu, uważałem za najodpowiedniejsze te mieszaniny, które oznaczał Schwab i dla których znalazł wyniki zgodne z danemi Berthelot'a i Péan de Saint-Gilles'a (por. wyżej — tablica 8), przytem o możliwie większym nadmiarze. Obrałem mieszaniny: o 3-krotnym nadmiarze alkoholu — 88,2%, względnie 88,4% estryfikacji, czemu odpowiada $K_c = 3{,}11 - 3{,}19$; oraz — o 3-krotnym nadmiarze kwasu, którą badał tylko Schwab i dla której znalazł 90,5% estryfikacji ($K_c = 4{,}11$). Wolałem tę ostatnią mieszaninę, niż oznaczane tylko przez Berthelot'a i Péan de Saint-Gilles'a mieszaniny o 2,24 i 5-krotnym nadmiarze kwasu. Z mieszanin zawierających nadmiar wody, kwas zaś i alkohol w ilościach równoważnych, obrałem również prawie najbardziej rozcieńczoną wodą, a przytem o najniższej K_c (por. tabl. 2), t. j. mieszaninę o 23 molach wody, której ma odpowiadać 11,6% estryfikacji ($K_c = 3{,}43$). Dla sprawdzenia tych danych i wyników Elise Tobin, oraz Świętosławskiego i Józefowicza przez osiągnięcie równowagi z obu jej stron przygotowywałem, prócz mieszanin o powyższym składzie, także równoważne im, lecz nieco mniej lub nieco bardziej zestryfikowane. Brałem więc mieszaninę każdego z 4-ch rodzajów w 3 „odmianach". Przypisując oznaczeniom dawniejszych autorów większą, niż należało, dokładność, brałem „odmiany" niewiele różniące się od siebie stopniem estryfikacji, by szybciej osiągać ich zgodność. Naskutek tego, w niektórych wypadkach oznaczałem stan równowagi „nazewnątrz" od przygotowanych „odmian" t. j. stwierdzałem „stopień estryfikacji" większy, niż w najbardziej zestryfikowanej lub

mniejszy, niż w najmniej zestryfikowanej, a nie między niemi, co zmniejszało pożytek badania aż 3 „odmian". Wtedy samo „dogonienie" mieszaniny bliższej prawdziwej równowagi przez dalszą wskazuje na osiągnięcie równowagi, zaś gwarancją jej jest już tylko niezmienność składu z biegiem czasu.

Przygotowywałem mieszaniny w ilościach tem większych, im mniejsza była zawartość składnika oznaczanego [1]), t. j. kwasu, z wyjątkiem mieszanin o *najmniejszej* zawartości kwasu (nadmiar alkoholu), które przygotowywałem w najmniejszych ilościach. Miało to na celu uzyskiwanie jaknajpełniejszego wylewu biurety przy wszystkich oznaczeniach, w ostatnim zaś wypadku dogodniej już było zastosować mikromiareczkowanie [2]). Odważenie na wadze analitycznej mieszaniny 4-składnikowej o zgóry dokładnie zadanym składzie jest bardzo utrudnione, zwłaszcza przy znacznej lotności substancyj. Istotnie, przy niektórych odważeniach zmuszony byłem, z powodu przelania bodaj ostatniego ze składników, uzupełniać ilości już odważonych. Mimo wielokrotnego ważenia, błąd jego ustępuje błędowi, spowodowanemu lotnością, a zwłaszcza różnicy między zadaną a wprowadzoną ilością składnika. Ważyłem w specjalnie przygotowanych naczyńkach w kształcie kolbek, lecz o szyjce szerokości tylko paru mm.; szyjkę tę natychmiast po wprowadzeniu cieczy zamykałem zatyczką z rureczki kauczukowej i kawałka bagietki szklanej, wraz z którą ważyłem. Objętość naczyńka była najwyżej dwu- lub trzykrotna w stosunku do objętości odważanej mieszaniny. Ciecze wprowadzałem zapomocą pipetek włoskowatych, oddzielonych od ust rurkami z wapnem sodowanem: jako pierwszą — tę, której należało dać najmniej, by błąd następnych, już ściśle wyznaczonych ważeń, stanowił stosunkowo najmniej; następnie, dawałem pierwszeństwo substancjom mniej lotnym przed bardziej lotnemi. Każdą cieczą początkowo opłukiwałem szyjkę od poprzedniej, pod koniec zaś wprowadzania jej, by uniknąć przelania, nieraz tylko dotykałem szyjki kapilarą pipetki, dawkując w ten sposób ciecze nawet ułamkami miligrama; niewielkie przelania dawały się naprawić przez osuszanie szyjki od kropelek ostatnio ważonej cieczy za pomocą tamponów z bibuły. Przy odważaniu uwzględniałem zawartość wody w używanym kwasie i alkoholu, a nawet ślady kwasu w estrze, oraz poprawkę na ważenie w próżni. Każdą z mieszanin napełniałem szereg zważonych ampułek pyreksowych, wypełniając całe kulki ampułek, pozostawiając zaś powietrze tylko w kapilarach tak, aby można było pominąć błąd w równowadze, spowodowany przez fazę gazową, tembardziej, że jej objętość zmniejszała się przy ogrzewaniu jesz-

[1]) por. Rocz. Chemji 8, 152 (1928)
[2]) por. Rocz. Chemji 8, 263 (1928)

cze bardziej naskutek rozszerzalności cieczy (część ampułek ulegała przytem rozerwaniu przez znaczne ciśnienie wewnętrzne). Rozmiary ampułek dla różnych mieszanin były przystosowane do zawartości kwasu tak, by, o ile możności, zawartość ampułki zużywała większą część wylewu biurety. W wypadku mikromiareczkowania było to niemożliwe, więc z porcyj, grzanych w nieważonych ampułkach, brałem po parę setnych grama do ważonych ampułek przed samem miareczkowaniem.

W poniższem zestawieniu podaję przedewszystkiem symbol mieszaniny i „stopień zestryfikowania" (I), a dalej — obrany skład mieszaniny w procentach wagowych (II) i tak samo skład odważony (III), oparty oczywista na analizie użytych odczynników i założeniu, że ważenie było dokładne, a ciecze nie ulatniały się podczas niego (różnica między zadanym a odważonym spowodowana jest, jak zaznaczyłem, trudnością odważenia). Podaję również: zawartość kwasu przeciętną z natychmiastowych oznaczeń (IV), oraz wszystkie poszczególne oznaczenia i przeciętne po mniej więcej 40 dniach (dla mieszanin Nr. 1 po 2 miesiącach) (V) i 5 miesiącach (Nr. 1 — $3\frac{1}{2}$ mies.) (VI), w ciągu których ampułki utrzymywałem w 60—70°, wreszcie ustalony na podstawie tych oznaczeń „stopień estryfikacji" i skład mieszaniny w równowadze (VII) i obliczoną z niego wartość K_c (VIII). Przez A oznaczam „odmiany" najmniej zestryfikowane, przez B — przygotowane podług literatury, przez C — najbardziej zestryfikowane. Skróty: k, a, e i w oznaczają kwas, alkohol, ester i wodę.

T a b l i c a 10.

Mieszanina Nr. 1. 1 mol kwasu + 1 mol alkoholu.

Stopień zestryfikowania		Skład obrany	Skład odważony	Zawartość kwasu oznaczona początkowo	Zawartość kwasu po 2 mies.	Zawartość kwasu po $3\frac{1}{2}$ mies.	Stopień zestryfikowania i skład w równowadze	K_c
A. 65,5%	k	19,52	19,53	19,55 (1 próba)	19,18	19,13		
	a	14,98	14,99		19,26	19,21		
	e	54,38	54,36					
	w	11,12	11,12		Przec. 19,22	19,21	66,05	
B. 65,73%	k	19,39	19,39	19,39 (±0,02)	19,19	19,19		
	a	14,88	14,89		19,20	19,22	$k = 19,21$	
	e	54,57	54,55		19,21	19.22	$a = 14,74$	3,79
	w	11,16	11,18		Przec. 19,20	19,21	$e = 54,83$	
C. 66,0%						19,18	$w = 11,22$	
	k	19,24	19,24	19,28 (±0,01)	19,16	19,20		
	a	14,76	14,76		19,20	19.24		
	e	54,79	54,79		19,20	19,32		
	w	11,21	11,21		Przec. 19,19	19,23		

Odważałem po 16 — 18 g mieszanin Nr. 1, do poszczególnych zaś ampułek wprowadzałem po 0,75 — 1,35 g.

Tablica 11.

Mieszanina Nr. 2. 3 mole kwasu + 1 mol alkoholu.

Stopień zestryfikowania		Skład obrany	Skład odważony	Zawartość kwasu oznaczona początkowo	Zawartość kwasu po 40 dniach	Zawartość kwasu po 5 mies.	Stopień zestryfikowania i skład w równowadze	K_c
A. 89,0	k	56,01	56,02	56,09 (z 1 próby)	55,28	55,40		
	a	2,24	2,24			55,50		
	e	34,66	34,66			55,69	91,5	
	w	7,09	7,08		Przec. 55,28	55,53		
B. 90,5	k	55,62	55,62	55,65 (z 1 próby)	55,19	55,34	$k = 55,35$	
	a	1,93	1,93			55,49	$a = 1,73$	4,73
	e	35,24	35,23				$e = 35,63$	
	w	7,21	7,22		Przec. 55,19	55,42	$w = 7,29$	
C. 91,5	k	55,35	55,35	55,50 (!)	55,18	(54,96)		
	a	1,73	1,73	(±0,05)	55,18	55,51		
	e	35,63	35,63					
	w	7,29	7,29		Przec. 55,18	55,51		

Odważałem po 3—6,5 g mieszanin Nr. 2, do poszczególnych zaś ampułek wprowadzałem po 0,35—0,7 g. Mniej więcej po 40 dniach ustaliło się ogólnie **55,2%**. Być może, późniejszy powrotny wzrost do **55,49%** spowodowany był jakąś reakcją uboczną przy zbyt długiem grzaniu. Wobec niejasności jednak wziąłem średnią arytmetyczną z obu liczb; przy 55,22% K_c byłoby, oczywista, jeszcze większe.

Tablica 12.

Mieszanina Nr. 3. 1 mol kwasu + 3 mole alkoholu.

Stopień zestryfikowania		Skład obrany	Skład odważony	Zawartość kwasu oznaczona początkowo	Zawartość kwasu po 40 dniach	Zawartość kwasu po 5 mies.	Stopień zestryfikowania i skład w równowadze	K_c
						4,15		
A. 87,0	k	3,94	3,94	4,10 (±0,04)	4,12	4,18		
	a	49,49	49,53		4,26	4,25	85,94	
	e	38,66	38,72		4,27	4,30		
	w	7,91	7,81		Przec. 4,22	4,22		
B. 88,3	k	3,54	3,57	3,63 (±0,07)	4,15	4,24	$k = 4,26$	
	a	49,19	49,18		4,28	4,26	$a = 49,74$	2,45
	e	39,24	39,22			4,38	$e = 38,19$	
	w	8,03	8,03		Przec. 4,21	4,29	$w = 7,81$	
C. 89,0	k	3,33	3,33	3,25 (±0,02)	4,06	4,24		
	a	49,03	49,05		4,11	4,28		
	e	39,55	39,58		4,12	4,32		
	w	8,09	8,04		4,19			
					Przec. 4,12	4,28		

Odważałem mniej więcej po 4 g mieszanin Nr. 3, do mikromiareczkowania zaś brałem po 0,02 — 0,05 g.

Widocznie po 40 (mniej więcej) dniach nie było jeszcze równowagi, uwzględniłem więc tylko późniejsze oznaczenia.

Tablica 13.

Mieszanina Nr. 4.

1 mol kwasu+1 mol alkoholu+23 mole wody.

Stopień zestryfikowania		Skład obrany	Skład odważony	Zawartość kwasu oznaczona początkowo	Zawartość kwasu po 40 dniach	Zawartość kwasu po 5 mies.	Stopień zestryfikowania i skład w równowadze	K_c
A. 10,0	k	10,38	10,39	10,38 (z 1 próby)	10,19			
	a	7,96	7,97		10,20			
	e	1,69	1,69					
	w	79,97	79,95		Przec. 10,19	—	11,94	
B. 11,6	k	10,20	10,23	10,25 (±0,00)	10,18	10,17	$k = 10,16$	3,56
	a	7,82	7,84			10,22	$a = 7,79$	
	e	1,96	1,97				$e = 2,02$	
	w	80,02	79,96		Przec. 10,18	10,19	$w = 80,03$	
C. 13,0	k	10,03	10,02	10,05 (z 1 próby)	10,13	10,11		
	a	7,70	7,71		10,13	10,15		
	e	2,20	2,20		10,13			
	w	80,07	80,07		Przec. 10,13	10,13		

Odważałem po 21 — 35 g mieszanin Nr. 4, do poszczególnych zaś ampułek wprowadzałem po 2 — 4 g.

Zestawienie powyższych wyników z dotyczasowemi danemi wykazuje dla mieszanin Nr. Nr. 1 i 4 niewielkie odchylenia, być może nawet nieprzekraczające błędu doświadczenia: Nr. 1 ma $K_c = 3,79$, zamiast 3,68 — 3,70 (Elise Tobin, oraz Świętosławski i Józefowicz); Nr. 4 ma $K_c = 3,56$, zamiast 3,43 (Berthelot i Péan de Saint-Gilles). Natomiast wpływ nadmiaru kwasu lub alkoholu zaznaczył się jeszcze o wiele silniej, niż w dawniejszych wynikach: Nr. 2 ma $K_c = 4,73$ (lub więcej), zamiast 4,11 (Schwab), zaś Nr. 3—2,45, zamiast 3,11—3,19 (Schwab, oraz Berthelot i Péan de Saint-Gilles). Pogląd, że wielkość K_c jest silnie zmienna, zyskuje jeszcze na słuszności. Niewątpliwie dla poznania prawa równowagi estryfikacji musi być dzieło Berthelot'a i Péan de Saint-Gilles'a podjęte nanowo.

Streszczenie.

Wykazano, że: 1) w dokonanem przez Guldberg'a i Waage oraz van't Hoff'a obliczeniu t. zw. stałej równowagi reakcji kwasu octowego z alkoholem etylowym z danych Berthelot'a i Péan de Saint-Gilles'a tkwi znaczna niedokładność; 2) już tym ostatnim autorom wiadome było, iż kwas i alkohol w różnym stopniu wpływają na równowagę, zarówno jak — woda i ester, co sprzeczne jest z pra-

wem działania mas w jego prostej postaci. Na podstawie tychże danych oraz danych Schwab'a stwierdzono wahania t. zw. stałej równowagi w granicach od 1,0 do 6,8, jakoteż pewną prawidłowość przebiegu jej wartości przy wprowadzaniu coraz to większych ilości kwasu do poszczególnych mieszanin alkoholu z wodą.

Oznaczono doświadczalnie wartości K_c dla:

1) mieszaniny 1 mola kwasu z 1 molem alkoholu ($K_c = 3{,}79$);
2) „ 3 „ „ „ 1 „ „ „ ($K_c = 4{,}73$);
3) „ 1 „ „ „ 3 „ „ „ ($K_c = 2{,}45$);
4) „ 1 „ „ „ 1 „ „ „ i 23 „ wody } ($K_c = 3{,}56$).

Otrzymane wartości dla mieszanin Nr. 2 i Nr. 3 bardziej jeszcze odchylają się od wartości przeciętnej, niż w pracach dawniejszych.

Panu Profesorowi Dr. Wojciechowi Świętosławskiemu wyrażam najgorętsze podziękowanie za inicjatywę do badań nad statyką estryfikacji oraz za wysoce życzliwe poparcie przy wykonaniu pomiarów.

Zakład Chemji Fizycznej
Uniwersytetu Warszawskiego.

Summary.

Guldberg's and Waage's, as well as van't Hoff's calculation of the so called „equilibrium constant" K_c (from the data of Berthelot and Péan de Saint-Gilles concerning the reaction of acetic acid and ethyl alcohol) was found not to be accurate. The different degree of influence on the equilibrium produced by the excess of acid and that of alcohol, as well as produced by the excess of water and that of ester — both were known to Berthelot and Péan de Saint-Gilles. From these data and from those of Schwab K_c was found to change from 1.0 to 6.8. If varying quantities of acid are added to a mixture of alcohol and water, the changes occur in someregular way.

The values of K_c were determined experimentally for following mixtures:

1) 1 molecule of acid + 1 molecule of alcohol ($K_c = 3.79$);
2) 3 „ „ „ + 1 „ „ „ ($K_c = 4.73$);
3) 1 „ „ „ + 3 „ „ „ ($K_c = 2.45$);
4) 1 „ „ „ + 1 „ „ „ + 23 „ „ water } ($K_c = 3.56$).

The values for mixtures Nr. 2 and Nr. 3 differ still more from the mean value than in the investigations of other authors.

Laboratory of Physical Chemistry,
University of Warsaw.

A. GAŁECKI I R. SPYCHALSKI.

Studja nad zarodnikowym hydrozolem srebra i jego pochodnymi.

I. Badania wstępne nad działaniem światła na te hydrozole.

Recherches préliminaire sur l'action de lumière sur les hydrosoles de l'argent à grains semblables.

(Otrzymano 5.IX.28.)

WSTĘP.

Bardzo liczne układy koloidalne są wrażliwe na działanie światła przedewszystkiem krótkofalowego (pozafioletowego, Röntgena). Dotychczasowe liczne badania w tej dziedzinie [1]) doprowadziły do zgodnego wyniku, że działanie światła na układy koloidalne jest raczej pośrednie i raczej chemiczne, niż fizyczne.

Udział światła w reakcjach koloidalnych przejawia się w kierunkach różnych, a nawet sobie przeciwnych. W pewnych przypadkach światło może pobudzać koagulację hydrozoli, jak to zauważyli np. A. Gałecki [2]), P. B. Ganguly i N. R. Dhar [3]), E. Wiegel [4]) i inni; może światło brać udział w reakcji wzajemnego na siebie działania koloidów, jak stwierdzili H. Freundlich i F. Moor [5]); może światło także wpływać

[1]) The Svedberg, Kolloid Z. 6, 129—136 (1910); H. Stintzing, Kolloidchem. Beih. 6, 231 — 296 (1914); H. Nordenson, ibid. 7, 91 — 109 (1915); tenże, Kolloidch. Beih. 7, 110 — 136 (1915) i inni.

[2]) A. Gałecki, Chem. Polski 12, 25 (1912); Kolloid Z. 10, 149 (1912).

[3]) P. B. Ganguly i N. R. Dhar, Kolloid Z. 31, 16 (1922).

[4]) E. Wiegel, Kolloidchem. Beih. 25, 176 (1927); Z. wiss. Phot. 24, 316 (1927).

[5]) H. Freundlich i F. Moor, Kolloid Z. 36, 17 (1925).

na wzrost cząstek koloidalnych złota podczas tworzenia się hydrozoli z rozcieńczonych alkalicznych roztworów chlorku złota, jak to podaje J. Zakowski [1]). W innych przypadkach światło działa koloidotwórczo: powoduje powstawanie w mieszaninie redukcyjnej zarodników np. złota (The Swedberg [2]), srebra (K. Schaum i H. Lang [3]); im dłużej trwa naświetlanie pozafioletowem światłem, tem więcej w danej mieszaninie redukcyjnej powstaje zarodników, a na nich tem mniejsze tworzą się w następstwie ultramikrony, tak iż dawkując naświetlanie, można regulować wielkość powstających na tej drodze cząstek koloidalnych srebra, jak to udowodnił The Svedberg [4]). Tenże atoli autor stwierdził [5]), że dalsze naświetlanie powodować może łączenie się w większe agregaty cząstek, które już powstały (Pb). Koloidotwórczo działa światło pozafioletowe wówczas, gdy naświetlany metal mieści się w odpowiednim ośrodku dyspersyjnym, np. ołów, srebro w wodzie, w alkoholu etylowym, w eterze etylowym i t. p. Zjawisko wpływu promieniowania pozafioletowego na takie działanie cieczy na metale zanotowali: Ph. Lenard i M. Wolf [6]), R. Helmholtz i F. Richarz [7]), A. Rubens i D. Ladenburg [8]), J. Stark [9]), zaś The Svedberg [10]), H. Nordenson [11]) zbadali bliżej tworzenie się układów dyspersyjnych, jako skutek działania światła pozafioletowego oraz promieni Röntgena na metale w cieczach zanurzone. Okazało się, że różne metale w różnych cieczach zachowują się różnie, jednakowoż żaden z metali w cieczy, w stosunku doń indyferentnej chemicznie [12]), nie tworzy roztworu koloildalnego nawet po dłuższem naświetlaniu: Ag, Pb, Cu, Hg, Zn, Sn w alkoholu metylowym, etylowym, acetonie, pirydynie, wodzie dają roztwory koloidalne w większym lub mniejszym stopniu, w tej lub innej formie, po dłuższem lub krótszem naświetleniu; natomiast w benzenie żaden z wymienionych metali nie daje efektu nawet po dłuższem naświetlaniu, zaś metale Au, Pt, Fe, Co, Ni, Cr, Mn, Bi z żadnym z wymienionych rozczynników nie dały dodatniego wyniku. Nasuwa się przeto przypuszczenie, że w tych przypadkach roz-

[1]) J. Zakowski, Kolloidchem. Beih. **23**, 117 (1927).
[2]) The Svedberg, Kolloid Z. **6**, 238 (1910).
[3]) K. Schaum i H. Lang, Kolloid Z. **28**, 243 (1921).
[4]) The Svedberg, Kolloid Z. **6**, 238 (1910).
[5]) The Svedberg, Kolloid Z. **6**, 129 (1910).
[6]) Ph. Lenard i M. Wolf, Ann. d. Phys. (3) **37**, 443 (1889).
[7]) R. Helmholtz i F. Richarz, Ann. d. Phys. (3) **40**, 162 (1890).
[8]) A. Rubens i E. Ladenburg, Verh. d. d. phys. Gesell. **9**, 752 (1907).
[9]) J. Stark, Phys. Z. **9**. 894 (1908).
[10]) The Svedberg, Kolloid Z. **6**, 129 (1910).
[11]) H. Nordenson, Kolloidch. Beih. **7**, 91, 110, (1915).
[12]) por. M. Traube — Mengarini i A. Scala, Kolloid Z. **6**, 65 (1910): H. Nordenson,, Kolloidchem. Beih. **7**, 91 (1915).

pylania metali w cieczach nie mamy do czynienia z bezpośredniem działaniem światła pozafioletowego, lecz że główną rolę odgrywają tu reakcje chemiczne pomiędzy metalem a ośrodkiem dyspersyjnym; za tem przemawia np. to, że metale w mniejszym stopniu się rozpylają w eterze, chemicznie bardziej obojętnym, aniżeli w alkoholu metylowym i etylowym.

Mechanizm takiego przechodzenia metalu masywnego w stan roztworu koloidalnego probują wspomniani autorzy wytłumaczyć w ten sposób, że ośrodek dyspersyjny rozpuszcza drobną ilość metalu w formie jakiegoś związku chemicznego, który pod wpływem światła pozafioletowego może się rozłożyć i wydzielić metal (np. srebro w wodzie) w stanie rozdrobnienia koloidalnego. Wpływ światła na tworzenie się koloidalnego srebra z czystego metalu podczas ogrzewania jego w gotującej się wodzie lub alkoholu jest wybitny [1]): zjawisko w ciemności słabnie znacznie w wodzie, a prawie zanika w alkoholu; woda i alkohol, które gotowano ze srebrem metalicznym w ciemności, zadane środkiem redukcyjnym (np. pyrogalolem) lub naświetlone lampą kwarcową, okazywały pod ultramikroskopem wzrost liczby cząstek koloidalnych, a alkohol nawet przybierał charakterystyczną barwę żółtą. Samo więc gotowanie rozczynnika z metalicznem srebrem prawdopodobnie powoduje chemiczną reakcję pomiędzy niemi, naświetlanie zaś oraz środki redukcyjne przyśpieszają tworzenie się koloidu z produktów tej reakcji.

Utlenianie odgrywa szczególną rolę w opisanych tu zjawiskach. H. Siedentopf [2]) przy sposobności swych pierwszych obserwacyj w ultramikroskopie kardioidowym efektownych reakcyj świetlnych, zachodzących w hydrozolach metali szlachetnych i innych, wypowiada przypuszczenie, że woda pod wpływem światła intensywnego działa utleniająco na metale w odpowiednich hydrozolach; przecież H. Thiele [3]), D. Berthelot i H. Gaudechon [4]) oraz M. Kernbaum [5]) znaleźli, że światło może działać na wodę rozkładowo z wydzieleniem tlenu i wodoru.

H. Nordenson (l. cit.) także jest zdania, że taki jest właśnie w omawianem zjawisku udział naświetlanej wody i podnosi, że według M. Kernbauma (l. cit.) w wodzie naświetlanej tworzy się przejściowo woda utleniona, która rozpuszcza srebro metaliczne i to w takim stopniu, że srebro z tego roztworu można wyredukować na roztwór koloidalny. J. Voigt i J. Heumann [6]) stwierdzają także, że nawet bez naświetlania specjalnego część srebra w hydrozolach zarodnikowych ulega z cza-

[1]) H. Nordenson, Kolloidchem. Beih. 7, 91 (1915); por. A. Scala i M. Traube, Kolloid Z. 6, 65 (1910).

[2]) H. Siedentopf, Kolloid Z. 6, 3 (1909).

[3]) H. Thiele, Ber. 40, 4914 (1907).

[4]) D. Berthelot i H. Gaudechon, Compt. rend. 150, 1690 (1910).

[5]) M. Kernbaum, Compt. rend. 149, 273 (1909).

[6]) J. Voigt i J. Heumann, Z. anorg. allgem. Chem. 164, 409, (1927).

sem utlenianiu, a dłuższe (kilkudniowe) przepuszczanie powietrza przez te hydrozole powoduje nawet ich odbarwienie.

Wreszcie dodać należy, że w przypadku także innych hydrozoli utlenianie jest ważnym czynnikiem w przemianach, zachodzących pod wpływem światła. H. Freundlich i A. Nathansohn[1]) znajdują, że trwały w ciemności hydrozol siarczku arsenawego mętnieje na świetle, gdyż siarkowodór, powstający skutkiem hydrolizy siarczku arsenawego, ulega na świetle utlenianiu i wydziela siarkę; koloidalny siarczek arsenawy nietylko sam jest wrażliwy na działanie światła, lecz uczula proces utleniania właśnie siarkowodoru z wydzieleniem siarki, a także sensybilizuje utlenianie eozyny, zieleni malachitowej i t. d.

Te liczne a różnorodne[2]), a niekiedy niezupełnie zgodne w szczegółach, wyniki badań nad działaniem światła na układy koloidalne zdają się prowadzić do jednego tylko uogólnienia, że działanie to prawdopodobnie ma charakter raczej chemiczny, niż fizyczny. Odosobniona jest próba Kimury[3]) wytłumaczenia zjawiskiem fotoelektrycznem chociażby procesu przechodzenia masywnego metalu naświetlanego w stan roztworu koloidalnego. Wątpliwe wydaje się także uogólnienie, jakie postawili J. A. Crowther i J. A. V. Fairbrother[4]), jakoby roztwory koloidalne, zawierające dodatnio naładowane cząstki, ulegają koagulacji pod działaniem promieni Röntgena, zawierające zaś cząstki ujemnie naładowane — pod tem działaniem zwiększają swój stopień rozdrobnienia; działanie koagulujące tłumaczą ci autorzy tworzeniem się t. zw. warstwy podwójnej[5]). Uogólnienie to wywodzą oni z wyników ich badań, które nastręczają pewne zastrzeżenia. Np. do swych badań używają hydrozolu złota, sporządzonego na drodze t. zw. reakcji Langego[6]), a zawierającego skutkiem tego domieszkę różnych ilości i różnego pochodzenia (od dotkniętych różnemi chorobami ludzi) liquor cerebrospinalis: nie dotykając wcale istoty tej reakcji Lange'go, a biorąc pod uwagę tylko

---

[1]) H. Freundlich i A. Nathansohn, Kolloid Z. **28**, 258 (1921).

[2]) Przytoczone przykłady nie wyczerpują oczywiście całej różnorodności zjawisk, związanych z działaniem światła na układy koloidalne; nie poruszamy np. zjawisk zachodzących w emulsjach fotograficznych, patrz E. E. G. Frank i M. C. Hylan, J. of phys. chem. **28**, 449 (1924), E. P. Wightman, A. P. H. Trivelli i S. E. Sheppard, ibid. **28**, 529 (1924), A. P. H. Trivelli i S. E. Sheppard, ibid. **29**, 1568 (1925), E. O. Kraemer i J. R. Fanselow, ibid. **29**, 1169 (1925) i inni.

[3]) Kimura, Mem. Coll. Science and Engin. (Kyoto) 5, 253 (1913).

[4]) J. A. Crowther i J. A. V. Fairbrother, Phil. Mag. (7) 4, 325 (1927).

[5]) Por. K Schaum i Ph. Friederich, Z. wiss. Phot. 23, 98 (1925): działanie krótkofalowego światła na zmianę szybkości kataforetycznej tłumaczą zachodzącą przy tem zmianą wielkości cząstek koloidalnych i potencjału warstwy podwójnej.

[6]) R. Zsigmondy i E. Joël, Z. physik. Chem. **113**, 299 (1924); oraz R. Zsigmondy, Kolloidchemie, V wyd. II sp. Teil, s. 29 — 30 (1927).

produkt tej reakcji, którym właśnie posługiwali się J. A. Crowther i J. A. V. Fairbrother, trzeba przecież zauważyć, że zmiana barwy jego fioletowo-niebieskiej na czerwoną nie może być uważana za dowód bezpośredniego działania promieni röntgenowskich w kierunku zmniejszenia wielkości cząstek koloidalnych, naładowanych ujemnie.

Tylko możliwie proste układy koloidalne, wolne od domieszek o składzie i własnościach bliżej nieznanych, mogą się nadawać jako objekt badania nad działaniem światła na koloidy. To też rozpoczęliśmy doświadczenia ze szczególnie wrażliwemi na działanie światła hydrozolami srebra, spreparowanemi w sposób całkiem analogiczny [1]) do znanych R. Zsigmondy'ego zarodnikowych hydrozolów złota i ich pochodnych.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.

Hydrozole zarodnikowe Ag_P i ich pochodne Ag^n_{FP} sporządzone były w temp. koło 80° C według przepisu, podanego w nocie A. Gałeckiego i R. Kempfa (l. cit.). Poszczególne serje używanych do doświadczeń hydrozolów oznaczamy literami (*a*), (*b*), (*c*) wzgl. (*a'*), (*b'*) i t. d.

Do naświetlania hydrozolów stosowaliśmy lampę kwarcową Heräusa (6 amp., 220 wolt.) w optymalnych warunkach jej obciążenia prądem [2]). Odległość badanych hydrozolów od łuku lampy stale wynosiła 10 cm. Stale poddawane były naświetlaniu po dwie równoległe próby.

Do badania hydrozolów posługiwaliśmy się immersyjnym ultramikroskopem R. Zsigmondy'ego.

Lepkość mierzyliśmy w szklanym lepkościomierzu Ostwalda o pojemności 5 cm^3 i czasie wypływu wody 217,25 sek. w 25° C.

W oznaczeniach potencjometrycznych używaliśmy jako wskaźnikowej elektrody platynowej lub srebrnej, a jako porównawczej elektrody miedziowej według B. Kamieńskiego [3]); przytem mieliśmy na uwadze wskazówki, wynikające z pracy E. Lange'go i E. Schwartza [4]) Galwanometr zwierciadlany Edelmanna czułości $1{,}2 . 10^{-8}$ amp.

Czułość na światło naszych barwnych hydrozolów srebra wyrażamy w czasie (w minutach, odmierzonych sekundomierzem), jaki okazał się potrzebny do odbarwienia ich zupełnego w warunkach możliwie jednakowych w temperaturze pokojowej 18°—19° C. Wyniki tych oznaczeń są zestawione w tabicach 1 i 2.

---

[1]) A. Gałecki i R. Kempf, Roczniki Chemji **8**, 40 (1928); Z. anorg. allg. Chem. **170**, 45 (1928).

[2]) Lewis Reeve, J. of phys. Chem. **29**, 39—57 (1925).

[3]) B. Kamieński, Przemysł chem. **11**, 769 (1927).

[4]) E. Lange i E. Schwartz, Z. Elektrochem, **32**, 240 (1926).

Tablica 1.

Hydrozole srebra Ag_P					
Rozcieńczenia: 0		1:1	1:2	1:4	1:8
(*a*) Ag_P	29′	18′	15′	12′	13′
(*b*) Ag_P	30′	18′	15′	13′	12′
(*c*) Ag_P	23′	20′	14′	14′	14′
(*d*) Ag_P	26′	20′	15′	13′	14′

Tablica 2.

Hydrozole srebra Ag^n_{FP}					
Rozcieńczenie:	0	1:1	1:2	1:4	1:8
(*a*) Ag^5_{FP}	52′	22′	23′	18′	15′
(*a*) Ag^{15}_{FP}	24′	22′	14′	15′	15′
(*a*) Ag^{20}_{FP}	27′	20′	17′	13′	12′
(*b*) Ag^5_{FP}	60′	60′	52′	35′	24′
(*b*) Ag^{15}_{FP}	63′	39′	24′	23′	22′
(*b*) Ag^{20}_{FP}	60′	39′	27′	18′	13′

Jak widzimy z tych zestawień, najwrażliwszy na odbarwiające działanie światła pozafioletowego jest zarodnikowy hydrozol śrebra Ag_P, który zawiera najmniejsze cząstki koloidalne; z hydrozoli Ag^n_{FP} wrażliwsze są te, które mniejsze mają cząstki (*n* większe). Rozcieńczone hydrozole odbarwiają się prędzej; rozcieńczenie w stosunku 1:2 powoduje, że odbarwienie następuje w czasie o połowę krótszym; dalsze jednak rozcieńczanie hydrozolów srebra w stosunku 1:4 i 1:8 już bardzo mało, albo wcale nawet nie wpływa na szybkość odbarwiania światłem pozafioletowem.

Należy zauważyć, że rezultaty tych zresztą tylko orjentacyjnych oznaczeń w odniesieniu do poszczególnych hydrozolów bardziej są zgodne ze sobą w przypadku zarodnikowych Ag_P, aniżeli w przypadku ich pochodnych, które w swych własnościach muszą być bardziej zindywidualizowane, jak tego zresztą oczekiwać należało.

Lepkość hydrozolów srebra pod wpływem światła zmienia się w sposób znamienny. Potwierdza się spostrzeżenie jednego z nas [1]), że ta tak ważna u koloidów własność może służyć jako wskaźnik działania światła na roztwory koloidalne. W tablicy 3 i 4 podajemy zestawienia wyników naszych pomiarów lepkości (w temp. 25° C) naświetlanych hydrozolów srebra Ag_p i Ag^n_{FP}.

Tablica 3.

Hydrozol	Wiek hydroz.	Nienaśw. hydrozole η'	Naświetlone hydrozole min.	Naświetlone hydrozole η'	$\frac{\Delta\eta'.10^4}{\text{min.}}\cdot 30$	Odbarwione hydrozole η'	Różnica u odbar. hydrozoli $\Delta\eta'.10^4$
(*a'*) Ag_I	1 dzień	1,00546	45′	1,00286	17,3	1,00129	41,7
(*a'*) Ag^{20}_{FP}	3 dni	1,00760	90′	1,00129	21,0	1,00095	66,5
(*a'*) Ag^{15}_{FP}	2 dni	1,00207	90′	1,00129	2,6	1,00129	7,8
(*b'*) Ag_p	5 dni	1,00237	45′	1,00129	7,2	1.00093	14,4
(*b'*) Ag^{20}_{FP}	7 dni	1,00272	60′	1,00129	7,1	1,00023	24,9
(*b'*) Ag^{15}_{FP}	6 dni	1,00262	60′	1,00177	4,2	1,00129	13,3
(*c'*) Ag_p	8 dni	1,00184	30′	1,00105	7,9	1,00069	11,5
(*c'*) Ag^{20}_{FP}	10 dni	1,00143	60′	1,00107	2,4	1,00051	9,2
(*c'*) Ag^{15}_{FP}	9 dni	1,00069	45′	1,00032	1,8	1,00015	5,4

W tablicy 3 lepkość naszych hydrozoli srebra wyraziliśmy stosunkiem czasów wypływu hydrozolu (t) i wody (t_0) w lepkościomierzu $\eta' = \frac{t}{t_0}$; spółczynnik zaś lepkości η hydrozolów wypadałoby wyrachować z wyrażenia: $\eta = 895 . 10^{-5} . 1.000125 \frac{t}{t_0}$, przyjmując, że stosunek gęstości naszych rozcieńczonych tak hydrozolów do gęstości wody jest bliski jedności i wynosi np. 1,000125 (jak to znaleziono dla podobnie rozcieńczonych hydrozolów złota).

Co do samych wartości na lepkość naszych hydrozoli srebra, uderzającym jest fakt, że wartości te u hydrozolów srebra o cząstkach pierwotnych (mononach) zmieniają się w zależności od wielkości tych cząstek

[1]) A. Gałecki, Bull. intern. l'acad. sci. Cracovie, 1917, s. 306; Rozpr. Akad. Um. 57, 3 (1918); Zsigmondy-Festschrift, Ergänzungsband der Kolloid Z. 36, 154 (1925).

(funkcji wielkości n) albo bardzo nieznacznie w kierunku wzrastającym (serja b'), albo zmieniają się dość znacznie i to, wbrew teorji, w kierunku przeciwnym (serje a', c'). Teorja bowiem przewiduje, że lepkość hydrozolu winna być większa, gdy t. zw. stężenie objętościowe φ koloidu jest większe, jak to wyraża wzór Einsteina:

$$\eta = \eta_0 (1 + k\varphi);$$

otóż nasuwać się może przypuszczenie, że w pewnych bardziej sprzyjających po temu warunkach mniejsze cząstki srebra (jako aktywniejsze w zjawiskach np. katalitycznych, adsorbcyjnych) ulegają aż tak znaczniejszemu kompleksowaniu się [1]), aniżeli cząstki większe, że stężenie objętościowe koloidu w przypadku mniejszych cząstek srebra okaże się efektywnie właśnie większem [2]).

Działanie atoli światła na wielkość lepkości naszych hydrozolów srebra przejawia się zdecydowanie jasno w kierunku zmniejszania się tej wielkości.

Przytem uwydatnia się wpływ starzenia się hydrozolów:

Ag_P	1-o dniowy	:	$\frac{\Delta\eta.'10^4}{\text{min.}}.30$	= 17,3
„	5-o dniowy	:	„	7,2
„	8-o dniowy	:	„	7,9
$Ag\,^{20}_{FP}$	3-y dniowy	:	„	21,0
„	7-o dniowy	:	„	7,1
„	10-o dniowy	:	„	2,4.

u hydrozolów starszych (5-o do 10-o dniowych) lepkość pod wpływem naświetlania maleje w wybitnie mniejszym stopniu, niż u hydrozolów młodszych (1-o do 3-y dniowych). W miarę starzenia się zwiększają się cząstki hydrozolu, co pociąga za sobą z jednej strony pewien wzrost lepkości (przeciwdziałający wpływowi światła w kierunku przeciwnym), a z drugiej strony powoduje to zmniejszanie się wrażliwości hydrozolu na działanie światła.

Odbarwione hydrozole mają różną lepkość: niektóre z nich, i to nieliczne (w 2 przypadkach), odznaczają się bardzo małą lepkością, gdy większość ma lepkość większą, w 3-ch przypadkach nawet dość wysoką lepkość. Atoli dłuższem naświetleniem można wielkość lepkości hydrozoli znacznie zredukować, podobnie jak i działaniem chemicznem wody utlenionej; widać to z tablicy 4-ej.

---

[1]) por. Wo. Pauli i jego współpracownicy. Kolloid Z. 33, 67 (1923); 34, 213 (1924); 36, 138 (1925); 39, 195 (1926).

[2]) Nasuwa się tu dość prawdopodobna analogja za spostrzeżeniem S. Ruszn yáka nad opacznem działaniem katalitycznem hydrozoli złota Gutbiera—Varádi'ego, por. A. Gałecki, Bull. Intern. l'acad. sci. Cracovie, 1925, s. 112; Zsigmondy-Festschrift, Ergänzungsband der Kolloid Z. 36, 174 (1925).

Tablica 4.

Hydrozol	Czas naświetlania w min.	Lepkość hydrozoli odbarwionych	
		działaniem światła	działaniem H_2O_2
(f) Ag_P	230′	1,00009	1.00055
(f) Ag^{15}_{FP}	—	—	1,00009
(f) Ag^{20}_{FP}	180′	1,00009	—
(g) Ag_P	90′	1,00055	1,00004
(g) Ag^{15}_{FP}	325′	1.00031	1,00150
(g) Ag^{20}_{FP}	390′	1,00055	1,00068

Mechanizm działania światła na nasze hydrozole srebra był końcowym etapem wstępnym badań naszych w tym kierunku. Próby optyczne, pomiary przewodnictwa elektrolitycznego, oraz próby analityczne i oznaczenia potencjometryczne dość zgodnie doprowadziły do jasnego rezultatu.

Próby optyczne okazują, że w miarę naświetlania naszych hydrozolów srebra pozafioletowem światłem następuje zanik stożka Tyndalla aż do zupełnej prawie próżni optycznej; dalej jednak trwające naświetlanie dłuższe (6—7-godzinne) powoduje w dawno już odbarwionym hydrozolu ponowne pojawianie się ultramikronów, przyczem roztwór wyraźnie brunatnieje, przybierając te charakterystyczną barwę, która znamionuje początek powstawania fazy koloidalnej srebra w mieszaninie redukcyjnej tuż po zadaniu jej środkiem redukcyjnym.

Pomiary przewodnictwa elektrolitycznego ujawniają wzrost przewodnictwa hydrozoli, odbarwionych działaniem światła pozafioletowego, jak to widać z tablicy 5-ej.

Hydrozole srebra, sporządzone według tego samego przepisu (Ag_P), a odbarwione działaniem światła pozafioletowego w ciągu tego samego okresu czasu 30-to minutowego, okazują wzrost przewodnictwa w bardzo różnym stopniu, bo od 4% do 60%; tak samo początkowe przewodnictwo świeżo sporządzonych hydrozolów srebra waha się w dość szerokich granicach:

w 18 hydrozolach Ag_P waha się od $26{,}39 . 10^{-5}$ do $58{,}57 . 10^{-5}$,
w kilku „ Ag_{FP} „ „ „ $14{,}13 . 10^{-5}$ „ $64{,}65 . 10^{-5}$;

rzecz się więc ma podobnie, jak z wielkością lepkości tychże hydrozoli.

Długotrwające naświetlanie tych hydrozoli w sposób znamienny wpływa na wielkość ich przewodnictwa elektr., które maleje i to w stopniu dość znacznym, jak to widać z zestawień danych liczbowych w tab. 6-ej.

Tablica 5.

Hydrozole Ag_P naświetlane wszystkie po 30 minut każdy.
Przewodnictwo mierzono w 25° C.

Nr.	Przewodnictwo elektr. hydrozoli:		Różnica w %
	świeżo sporządzonych	odbarwionych	
1	$50.40 . 10^{-5}$	$52,44 . 10^{-5}$	4,0
2	$58,57 . 10^{-5}$	$67,79 . 10^{-5}$	15,8
3	$41,66 . 10^{-5}$	$49,98\ 10^{-5}$	19,9
4	$38,37 . 10^{-5}$	$46,14 . 10^{-5}$	20,3
5	$43,10 . 10^{-5}$	$52,44 . 10^{-5}$	21,7
6	$43,55 . 10^{-5}$	$53,80 . 10^{-5}$	23,5
7	$38,89 . 10^{-5}$	$49,01 . 10^{-5}$	26,0
8	$36,37 . 10^{-5}$	$46,10 . 10^{-5}$	26,7
9	$36,41 . 10^{-5}$	$46,39 . 10^{-5}$	27,4
10	$38,02 . 10^{-5}$	$48,53 . 10^{-5}$	27,6
11	$38,92 . 10^{-5}$	$50,22 . 10^{-5}$	29,0
12	$38,37 . 10^{-5}$	$49,65 . 10^{-5}$	29,4
13	$37,41 . 10^{-5}$	$48,39 . 10^{-5}$	29,4
14	$36.60 . 10^{-5}$	$47,36 . 10^{-5}$	29,4
15	$40,72 . 10^{-5}$	$53,04 . 10^{-5}$	30,3
16	$38,37 . 10^{-5}$	$63,09 . 10^{-5}$	64.6

Tablica 6.

Hydrozol	Czas naświetlania w min.	Przewodnictwo elektr. hydrozolu		Różnica w %
		nienaświetl.	odbarwion.	
(*d*) Ag_P 6-dniowy	105′	$58,49 . 10^{-5}$	$34,40 . 10^{-5}$	41,2
(*e*) Ag_P 1-dniowy	240′	$26,39 . 10^{-5}$	$20,15 . 10^{-5}$	23,6
(*d*) Ag_{FP} 3-dniowy	240′	$48,65 . 10^{-5}$	$7,72 . 10^{-5}$	84,1
(*d*) Ag_{FP} 5-dniowy	315′	$64,65 . 10^{-5}$	$6,57 . 10^{-5}$	90,1

Ten znaczny spadek wielkości przewodnictwa elektr. u różnych hydrozoli odbarwionych przejawia się wprawdzie w różnym stopniu, to jednak wyraźnie świadczy zgodnie z obserwacjami optycznemi o cofaniu się stanu jonowego, a występowaniu ponownem stanu koloidalnego.

Potencjometryczne oznaczenia na zawartość jonów srebrowych w oddzielnie sporządzonych próbkach tego samego hydrozolu np. Ag_p okazują od 1% do 20 kilku % wprowadzonej do mieszaniny redukcyjnej ilości srebra; w hydrozolach zaś odbarwionych działaniem światła pozafiołkowego w jednym tylko przypadku znaleźliśmy w stanie jonowym 100% srebra, zawartego w hydrozolu, w innych przypadkach — mniejsze ilości od kilkunastu do 30%. Część więc srebra w odbarwionych hydrozolach znajdować się musi w stanie jonów zespolonych, a nawet w stanie cząstek amikronowych czy też centrów zarodnikowych.

W rezultacie wstępnych badań nad działaniem światła na zarodnikowe hydrozole srebra i ich pochodne otrzymujemy następujący obraz tego działania:

Światło pozafioletowe oddziaływa na ośrodek dyspersyjny (wodę), czyniąc go zdolnym rozpuszczać srebro koloidalne i to tem łacniej, im mniejsze są cząstki koloidalne w danym hydrozolu; w rezultacie hydrozol się odbarwia, a srebro częściowo przechodzi w stan jonowy (wzmożenie się przewodnictwa, malenie lepkości), z którego pod dalszem działaniem pozafjoletowego światła srebro częściowo wyredukowuje się znowu w stanie koloidalnym (malenie przewodnictwa, ponowne zabarwianie się odbarwionych poprzednio roztworów).

Wszystkie te zmiany kolejne w różnych, oddzielnie sporządzonych, próbkach tych samych hydrozolów zachodzą nie w jednakowym stopniu, co jest zwykłem zjawiskiem w zindywidualizowanych układach koloidalnych.

W Poznaniu, lipiec 1928 r. Zakład Chemji Fizycznej Uniwersytetu Poznańskiego.

Zusammenfassung.

Optische Beobachtung, sowie Viskositäts-, Leitfähigkeits-, elektrometrische Messungen zur Lichtwirkung auf Silberkeimsole und ihre Derivate, führten die Autoren zur Annahme, dass das ultraviolette Licht das Dispersionsmittel (Wasser) in der Weise beinflusst, dass es kolloides Silber auflöst, und zwar desto leichter, je kleinere kolloide Teilchen das gegebene Sol enthält. Anbetracht dessen entfärbt sich das Sol, wobei das Silber teilweise als Jon in die Lösung geht (wachsende Leitfähigkeit, abnehmende Viskosität); bei weiterer Beleuchtung mit ultraviolettem Licht werden die soeben gebildeten Silberionen von neuem teiweise als Kolloide ausreduziert (abnehmende Leitfähigkeit, abermalige Färbung der vorher entfärten Lösung).

Alle diese aufeinanderfolgenden Veränderungen in den manigfaltigen, abgesondert hergestellten Portionen derselben Sole sind ziemlich verschieden.

Poznań, Juli 1928. Institut für physikalische Chemie der Universität.

E. GRYSZKIEWICZ-TROCHIMOWSKI I S. F. SIKORSKI.

Przyczynki do poznania własności optycznych arsenu. II.

Sur les propriétés optiques de l'arsenic. II.

(Otrzymano 21.VI.28).

W poprzedniej publikacji [1]) podaliśmy refrakcje atomowe trójwartościowego arsenu w zbadanych przez nas dwudziestu sześciu jego pochodnych.

Obecnie, jako dalszy ciąg poprzedniej pracy, podajemy znaczenia refrakcji atomowej arsenu w szeregu innych związków, zawierających arsen trójwartościowy.

Do określenia refrakcji atomowej używaliśmy tej samej metody pracy i tych samych wzorów, jakie były wskazane w naszej pierwszej publikacji.

Co do oznaczeń refrakcji atomowej elementów związanych z arsenem, to należy je uzupełnić obecnie liczbami refrakcji atomowej fluoru i jodu, gdyż w związkach poprzednio badanych te elementy się nie znajdowały.

Przyjęliśmy do refrakcji atomowych:

		H_α	D	H_β	H_γ
Fluor [2]) . .	F.	0.989	—	0.973	1.005
Jod [3]) . .	J.	13.757	13.900	14.224	14.521

Zbadane zostały następujące związki:

---

[1]) Roczniki Chemji **7**, 54, (1927).

[2]) Mieliśmy duże trudności w wyborze liczb dla refrakcji atomowej fluoru, gdyż znajdujące się w literaturze, nieliczne zresztą, liczby dla fluoru silnie się różnią między sobą. Przyjęliśmy ostatecznie cyfry podane przez F. Swarts'a (C. 1923. **III—IV.** 917) dla refrakcji atomowej fluoru w fluorkach alkili ze względu, że stosowane przez nas liczby dla Cl, Br, J odpowiadają również alkilo-pochodnym tych elementów.

[3]) Dr. F. Eisenlohr. Spectrochemie organischer Verbindugen **1912**, str. 48.

27. *Trój-n-butyloarsyna* $(C_4H_9)_3As$.

Otrzymana przez działanie tlenku arsenu na chlorek-*n*-butylomagnezu — C_4H_9MgCl [1]).

p. w. 102°—104° (8 mm)

$$D\frac{21^0}{4^0} = 0.9931$$

21°

$n_\alpha = 1.4720$	$MR_\alpha = 69.37$
$n_D = 1.4752$	$MR_D = 69.77$
$n_\beta = 1.4833$	$MR_\beta = 70.78$
$n_\gamma = 1.4901$	$MR_\gamma = 71.64$

28. *Trój-n-amyloarsyna* $(C_5H_{11})_3As$.

Otrzymana przez działanie tlenku arsenu na chlorek-*n*-amylomagnezu $C_5H_{11}MgCl$ [1]).

p. w. 146° — 149° (10 mm)

$$D\frac{18.5^0}{4^0} = 0.9799$$

18.5°

$n_\alpha = 1.4736$	$MR_\alpha = 82.54$
$n_D = 1.4767$	$MR_D = 83.00$
$n_\beta = 1.4844$	$MR_\beta = 84.15$

29. *Trój-n-heksyloarsyna* $(C_6H_{13})_3As$.

Otrzymana przez działanie chlorku-*n*-heksylomagnezu — $C_6H_{13}MgCl$ na tlenek arsenu [1]).

p. w. 165°—169° (6—7 mm)

$$D\frac{22.5^0}{4^0} = 0.9660$$

22.5°

$n_\alpha = 1.4726$	$MR_\alpha = 95.76$
$n_D = 1.4751$	$MR_D = 96.19$
$n_\beta = 1.4825$	$MR_\beta = 97.47$
$n_\gamma = 1.4888$	$MR_\gamma = 98.56$

30. *Trój-n-heptyloarsyna* $(C_7H_{15})_3As$.

Otrzymana przez działanie chlorku-*n*-heptylomagnezu — $C_7H_{15}MgCl$ na tlenek arsenu [1]).

p. w. 197°—199° (9 mm)

$$D\frac{17^0}{4^0} = 0.9568$$

17°

$n_\alpha = 1.4746$	$MR_\alpha = 109.38$
$n_D = 1.4775$	$MR_D = 109.96$
$n_\beta = 1.4856$	$MR_\beta = 111.55$

[1]) Gryszkiewicz-Trochimowski, Roczniki Chemji, 8, 250 (1928).

31. *Trój-n-oktyloarsyna* $(C_8H_{17})_3As$.

Otrzymana przez działanie chlorku-*n*-oktylomagnezu — $C_8H_{17}MgCl$ na tlenek arsenu [1]).

p. w. 253°—254° (15 mm)

$$D\frac{19^0}{4^0} = 0.9357$$

19°

$n_\alpha = 1.4721$	$MR_\alpha = 123.92$
$n_D = 1.4750$	$MR_D = 124.57$
$n_\beta = 1.4821$	$MR_\beta = 126.16$

32. *Dwubromometyloarsyna* CH_3AsBr_2.

Związek dotychczas w literaturze nie podany. Został otrzymany przez działanie bromowodoru na tlenek metyloarsyny — $CH_3As=O$ [2]).

Blado-żółty płyn prawie nieposiadający zapachu.

p. w. 183,2° — 183,6° (768 mm)

Oznaczenie Br *metodą Carius'a.*

1) 0.6004 g — 0.8948 g AgBr — 63.42% Br obliczono dla CH_3AsBr_2 63.94%
2) 0.7460 g — 1.1170 g AgBr — 63.72% Br

Oznaczenie As.

0.2043 g — zużyto 16.2 cm $J\frac{n}{10}$ — As = 29.78% obliczono: 30.00%

$$D\frac{20.5^0}{4^0} = 2.6605$$

20.5°

$n_\alpha = 1.6700$	$MR_\alpha = 35.10$
$n_D = 1.6793$	$MR_D = 35.48$
$n_\beta = 1.7019$	$MR_\beta = 36.39$

33. *Dwujodometyloarsyna* CH_3AsJ_2.

Otrzymana przez redukcję kwasu metyloarsenowego $CH_3As{=}O(OH)_2$ zapomocą SO_2 w obecności jodowodoru [3]).

p. t. 32° — 33°.

Związek badany był w roztworze toluenowym.

---

[1]) Gryszkiewicz-Trochimowski, Roczniki Chemji, 8, 250 (1928).

[2]) Analizy CH_3AsBr_2 wykonał p. M. Buczwiński, za co składamy mu podziękowanie.

[3]) Burrows i Turner, Soc. 117, 1373 (1920).

% arsyny	$d_{4^\circ}^{t^\circ}$		n_α		n_D	
	22.5°	27.5°	22.5°	27.5°	22.5°	27.5°
toluol	0.8620	0.8576	1.4896	1.4871	1.4941	1.4917
23.75	1.0432	1.0377	1.5128	1.5106	1.5181	1.5159
29.60	1.0998	1.0946	1.5204	1.5177	1.5258	1.5231

	MR_α		MR_D	
	22.5°	27.5°	22.5°	27.5°
1	47.26	47.25	47.90	47.77
2	47.10	47.51	47.67	48.12
średnio	47.28		47.86	

34. *Trójfluorek arsenu* AsF_3.

Otrzymany z As_2O_3, NaFl i H_2SO_4 [1]).

p. w. 58.5° — 59.0°

$$D\frac{11^\circ}{4^\circ} = 2.6214$$

11°

$n_\alpha = 1.3638$ $\quad MR_\alpha = 11.22$

$n_D = 1.3662$ $\quad MR_D = 11.29$

$n_\beta = 1.3713$ $\quad MR_\beta = 11.42$

35. *Fluorek kakodylu* $(CH_3)_2AsF$.

Związek ten nie był dotychczas wydzielony w czystym stanie [2]). Został otrzymany przez działanie suchego fluorku srebra na jodek kakodylu. Reakcja energiczna. Wydajność około 50%.

Bezbarwny, łatwo ruchliwy płyn, o mocnym i przykrym drażniącym zapachu, podobnym do zapachu chlorku kakodylu. Bardzo łatwo utlenia się na powietrzu, i w stanie wilgotnym działa na szkło.

---

[1]) Moissan, C. r. 99, 874 (1884).
[2]) Bunzen, A. 37, 38.

p. w. 70° — 71°

$$D\frac{15^\circ}{4^\circ} = 1.4996$$

15°	
$n_\alpha = 1.4500$	$MR_\alpha = 22.22$
$n_D = 1.4537$	$MR_D = 22.38$
$n_\beta = 1.4631$	$MR_\beta = 22.78$

36. *Bromek kakodylu* $(CH_3)_2AsBr$.

Otrzymany został przez działanie bromowodoru i podfosforynu potasowego (K_2HPO_2) na kwas kakodylowy [1]).

p. w. 129° — 130°

$$D\frac{19^\circ}{4^\circ} = 1.8875$$

19°	
$n_\alpha = 1.5630$	$MR_\alpha = 31.83$
$n_D = 1.5661$	$MR_D = 31.98$
$n_\beta = 1.5849$	$MR_\beta = 32.84$

37. *Jodek kakodylu* $(CH_3)_2AsJ$.

Związek ten powstaje ilościowo przy redukcji kwasu metyloarsynowego $CH_3As\begin{matrix}=O\\-OH\\-OH\end{matrix}$ zapomocą SO_2 w obecności jodowodoru [2]).

p. w. 158.5° — 159.0°

$$D\frac{19^\circ}{4^\circ} = 2.1553$$

19°	
$n_\alpha = 1.6439$	$MR_\alpha = 38.97$
$n_D = 1.6516$	$MR_D = 39.34$
$n_\beta = 1.6807$	$MR_\beta = 40.71$

38. *Tlenek dwuetyloarsyny* $(C_2H_5)_2As\text{-}O\text{-}As(C_2H_5)_2$.

Otrzymany przez działanie ługu na chlorek dwuetyloarsyny $(C_2H_5)_2AsCl$ [3]).

---

[1]) Steinkopf i Schween, B. **54**. 1454 (1921).
[2]) Burrows Turner, C. **1921**. I. 444.
[3]) E. Gryszkiewicz-Trochimowski, J. Kwapiszewski i M. Buczwiński, Roczniki Chemji **8**, 423 (1928).

p. w. 90.5° — 93.5° (8—9 mm)

$$D\frac{18.5^0}{4^0} = 1.2985$$

18.5°

$n_\alpha = 1.5073$	$MR_\alpha = 64.66$
$n_D = 1.5116$	$MR_D = 65.12$
$n_\beta = 1.5223$	$MR_\beta = 66.26$

39. *Trójmetoksyarsyna* $As(OCH_3)_3$.

Otrzymana z tlenku arsenu i alkoholu metylowego w obecności bezwodnego siarczanu miedzi [1]).

p. w. 129° — 131°

$$D\frac{14^\circ}{4^0} = 1.4247$$

14°

$n_\alpha = 1.4417$	$MR_\alpha = 31.18$
$n_D = 1.4446$	$MR_D = 31.37$
$n_\beta = 1.4518$	$MR_\beta = 31.80$

40. *Trójetoksyarsyna* $As(OC_2H_5)_3$.

Otrzymana z tlenku arsenu i alkoholu etylowego w obecności bezwodnego siarczanu miedzi [1]).

p. w. 167.5° — 168.5°

$$D\frac{13^0}{4^0} = 1.2118$$

13°

$n_\alpha = 1.4342$	$MR_\alpha = 45.15$
$n_D = 1.4369$	$MR_D = 45.39$
$n_\beta = 1.4435$	$MR_\beta = 45.99$

41. *Dwuetoksychloroarsyna* $(C_2H_5O)_2AsCl$.

Otrzymana z chlorku arsenu i etylatu sodowego [1]).

p. w. 53.5° — 54.0° (12 mm)

$$D\frac{13^\circ}{4^0} = 1.4475$$

13°

$n_\alpha = 1.4763$	$MR_\alpha = 39.09$
$n_D = 1.4796$	$MR_D = 39.32$
$n_\beta = 1.4884$	$MR_\beta = 39.93$

[1]) Lang, Mc. Key i Gortner, Soc. 93, 1368.

42. *Etoksydwuchloroarsyna* $C_2H_5O\text{-}AsCl_2$.

Otrzymana z chlorku arsenu i etylatu sodowego [1]).

p. w. 147.5° — 149.0°

$D\frac{13^\circ}{4^\circ} = 1.7054$

13°

$n_\alpha = 1.5166$	$MR_\alpha = 33.97$
$n_D = 1.5228$	$MR_D = 34.20$
$n_\beta = 1.5334$	$MR_\beta = 34.78$

43. *Fenyloarsyna* $C_6H_5AsH_2$.

Otrzymana przez redukcję kwasu fenyloarsenowego $C_6H_5As{=}O(OH)_2$ zapomocą pyłu cynkowego [2]).

p. w. 66.5° — 67.0° (20 mm)

$D\frac{14.5^\circ}{4^\circ} = 1.3689$

14.5°

$n_\alpha = 1.5941$	$MR_\alpha = 38.18$
$n_D = 1.6002$	$MR_D = 38.49$
$n_\beta = 1.6180$	$MR_\beta = 39.41$

44. *Dwubromofenyloarsyna* $C_6H_5AsBr_2$.

Otrzymana z tlenku fenyloarsyny — C_6H_5AsO i bromowodoru [3]).

p. w. 130° — 131° (4—5 mm)

$D\frac{12.5^\circ}{4^\circ} = 2.1914$

12.5°

$n_\alpha = 1.7015$	$MR_\alpha = 55.12$
$n_D = 1.7117$	$MR_D = 55.73$
$n_\beta = 1.7369$	$MR_\beta = 57.24$

45. *Dwujodofenyloarsyna* $C_6H_5AsJ_2$.

Otrzymana z dwuchlorofenyloarsyny przez działanie jodku sodu [4]).

---

[1]) Mc. Kenzie i Wood, Soc. **117**, 407, (1920).
[2]) Palmer i Adams. Am. Soc. **44**, 1362, (1922).
[3]) Michaelis, A. **201**. 203 (1880). B. **10**, 625 (1877).
[4]) Steinkopf, B. **54**, 1463, (1921).

p. w. 172.5° — 173.0° (7 mm)

$D\frac{14.5°}{4°} = 2.6264$

14.5°

$n_\alpha = 1.8349$ $MR_\alpha = 68.17$

$n_D = 1.8527$ [2]) $MR_D = 69.22$

46. *Dwumetoksyfenyloarsyna* $C_6H_5As(OCH_3)_2$.

Otrzymana z dwuchlorofenyloarsyny i metylatu sodu [1]).

p. w. 95.0° — 95.5° (7 mm)

$D\frac{15°}{4°} = 1.3512$

15°

$n_\alpha = 1.5451$ $MR_\alpha = 50.08$

$n_D = 1.5494$ $MR_D = 50.41$

$n_\beta = 1.5639$ $MR_\beta = 51.50$

47. *Dwuetoksyfenyloarsyna* $C_6H_5(OC_2H_5)_2$.

Otrzymana z dwuchlorofenyloarsyny i etylatu sodu [2]).

p. w. 117° — 118° (12 mm)

$D\frac{14.5°}{4°} = 1.2375$

14.5°

$n_\alpha = 1.5237$ $MR_\alpha = 59.79$

$n_D = 1.5284$ $MR_D = 60.24$

$n_\beta = 1.5405$ $MR_\beta = 61.39$

$n_\gamma = 1.5511$ $MR_\gamma = 62.39$

48. *Dwufenyloarsyna* $(C_6H_5)_2AsH$.

Otrzymana przez redukcję kwasu dwufenyloarsenowego $(C_6H_5)_2As{=}O{-}OH$ pyłem cynkowym [3]).

p. w. 142° (9 mm)

$D\frac{26.5°}{4°} = 1.2962$

26.5°

$n_\alpha = 1.6272$ $MR_\alpha = 62.92$

$n_D = 1.6347$ $MR_D = 63.51$

$n_\beta = 1.6535$ $MR_\beta = 64.99$

---

[1]) Ten współczynnik załamania przewyższa podobno współczynniki wszystkich dotychczas znanych związków organicznych.

[2]) Michaelis, A. **320**, 286. (1902).

[3]) Dehn i Wilcox, Am. Soc. **35**. 45 (1905).

49. *Fluorek dwufenyloarsyny* $(C_6H_5)_2AsF$.

Otrzymany przez działanie kwasu fluorowodorowego na tlenek dwufenyloarsyny $(C_6H_5)_2As\text{-}O\text{—}As(C_6H_5)_2$ [1]).

p. w. 168 — 169° (10 mm)

$$D\frac{17,5^\circ}{4^\circ} = 1.4058$$

17,5°

$n_\alpha = 1.6350$	$MR_\alpha = 63.18$
$n_D = 1.6427$	$MR_D = 63.79$
$n_\beta = 1.6621$	$MR_\beta = 65.30$
$n_\gamma = 1.6787$	$MR_\gamma = 66.58$

50. *Fenoksydwufenyloarsyna* $(C_6H_5)_2As\text{—}OC_6H_5$.

Otrzymana z dwufenylochloroarsyny i fenolatu sodu [2]).

p. w. 229° — 229,5° (11 mm)

$$D\frac{14^\circ}{4^\circ} = 1.3111$$

14°

$n_\alpha = 1.6440$	$MR_\alpha = 88.93$
$n_D = 1.6533$	$MR_D = 89.94$
$n_\beta = 1.6720$	$MR_\beta = 91.96$

51. *Dwumetylo-α-naftyloarsyna* $C_{10}H_7\text{—}As{<}^{CH_3}_{CH_3}$

Otrzymana przez działanie jodku kakodylu $(CH_3)_2AsJ$ na bromek α-naftylomagnezu — $C_{10}H_7MgBr$ [3]).

t. w. 152° — 152,5° (9 mm)

$$D\frac{21.5^\circ}{4^\circ} = 1.2882$$

21.5°

$n_\alpha = 1.6448$	$MR_\alpha = 65.27$
$n_D = 1.6536$	$MR_D = 65.98$
$n_\beta = 1.6771$	$MR_\beta = 67.83$
$n_\gamma = 1.6984$	$MR_\gamma = 69.48$

---

[1]) Związek ten, otrzymany przez prof. Gryszkiewicz-Trochimowskiego, będzie opisany osobno.

[2]) Mc. Kenzie i Wood, Soc. **117** 410 (1920).

[3]) Burrows i Turner, Soc. **117**, 1381 (1920). Związki Nr. Nr. 51 i 52 zostały pod kierownictwem prof. Gryszkiewicz-Trochimowskiego wykonane przez p. A. Sporzyńskiego.

52. *Chlorek metylo-α-naftyloarsyny* $\begin{matrix}CH_3\\C_{10}H_7\end{matrix}\!>\!AsCl$

Otrzymany przez przyłączenie chloru do dwumetylo-α-naftyloarsyny i suchą destylację produktu przyłączenia $(CH_3)_2—\underset{\underset{C_{10}H_7}{|}}{As}—Cl_2$ z wydzieleniem chlorku metylu [1]).

p. w. 165,5° — 166° (6 mm)
p. t. 62,2° — 62,7°

Oznaczenie As i Cl_2 *(metodą Carius'a)*

1) 0.3127 g — 0.1904 g $Mg_2As_2O_7$, — 0,1800 g AgCl
2) 0.3580 g — 0.2169 g „ — 0,2050 g „

As	Cl_2	Obliczono dla $C_{11}H_{10}AsCl$	
29.39%	14.24%	As	Cl_2
29.25%	14.17%	29,68%	14.04%

Związek badany był w roztworze toluenowym.

Roztwór	% arsyny w roztw.	$d\frac{t°}{4°}$		n_α		n_D		n_β		n_γ	
		22.5°	27.5°	22.5°	27.5°	22.5°	27.5°	22.5°	27.5°	22.5°	27.5°
	toluen	0.8619	0.8575	1.4888	1.4862	1.4934	1.4907	1.5037	1.5019	1.5136	1.5108
1.	12.47	0.9095	0.9048	1.5037	1.5009	1.5085	1.5058	1.5210	1.5180	1.5309	1.5279
2.	20.73	0.9439	0.9396	1.5142	1.5117	1.5195	1.5172	1.5323	1.5299	1.5431	1.5401

Roztwór	MR_α		MR_D		MR_β		MR_γ	
	22.5°	27.5°	22.5°	27.5°	22.5°	27.5°	22.5°	27.5°
1.	65.67	65.65	66.13	66.46	69.29	68.26	69.98	70.08
2.	65.37	65.40	66.18	66.40	68.44	68.12	69.78	69.61
Przeciętnie	65.52		66.29		68.53		69.86	

[1]) Związek dotychczas nieopisany. — Analizę wykonał p. M. Buczwiński.

Zestawiając rezultaty, otrzymane w poprzedniej i obecnej pracy, otrzymujemy następującą tablicę oznaczeń refrakcji atomowej trójwartościowego arsenu [1]).

Nr.	Wzór arsyny	t°	H_α	D	H_β	H_γ	$H_\beta - H_\alpha$	$H_\gamma - H_\alpha$
1	$(C_2H_5)_3As$	15.3	11.34	11.46	11.83	—	0.49	—
2	$(C_3H_7)_3As$	17.0	10.85	10.97	11.72	—	0.87	—
3	$(C_6H_5)_3As$	16.2	13.45	13.50	14.30	—	0.85	—
4	$(C_6H_5)_2(C_7H_7)As$	(15.0)	13.26	13.42	14.39	16.24	1.13	3.16
5	$(C_6H_5)(CH_3)_2As$	12.5	10.43	10.61	11.03	—	0.60	—
6	$(C_6H_5)(C_2H_5)_2As$	12.5	11.67	11.84	12.31	—	0.64	—
7	$(C_6H_5)_2CH_3As$	12.5	11.90	12.08	12.67	—	0.77	—
8	$(C_6H_5)_2(C_2H_5)As$	11.5	12.17	12.38	12.98	—	0.81	—
9	CH_3AsCl_2	14.5	10.72	10.86	11.19	11.32	0.47	0.60
10	$C_2H_5AsCl_2$	14.5	10.03	10.15	10.48	10.79	0.45	0.76
11	C_2H_5AsO	11.5	9.60	9.68	9.94	10.21	0.34	0.61
12	$(CH_3)_2AsCl$	12 5	10.87	11.00	11.34	11.67	0.47	0.80
13	$[(CH_3)_2As]_2O$	9.0	10.81	10.93	11.28	—	0.47	—
14	$(C_2H_5)_2AsCl$	18.0	10.95	11.04	11.44	11.73	0.49	0.78
15	$(CH_3)_2AsCN$	13.5	9.63	9.72	10.02	10.37	0.39	0.74
16	$(C_2H_5)_2AsCN$	15.0	10.09	10.17	10.52	—	0.43	—
17	$C_6H_5AsCl_2$	15.3	11.13	11.29	11.80	—	0.67	—
18	$(C_6H_5)_2AsCl$	56.0	12.08	12.28	12.93	—	0.85	—
19	$[(C_6H_5)_2As]_2O$	17.0	11.79	12.04	12.72	13.24	0.93	1.45
20	$(C_6H_5)_2AsCN$	52.0	11.60	11.70	12.19	—	0.59	—
21	$ClCH{=}CHAsCl_2$	10.6	11.33	11.47	11.92	—	0.59	—
22	$(ClCH{=}CH)_2AsCl$	11.0	11.87	12.03	12.51	—	0.64	—
23	$(ClCH{=}CH)_3As$	16.2	11.73	11.83	12.32	—	0.59	—
24	$(CH_2{=}CH{-}CH_2)_3As$	15.5	11.88	12.09	12.52	12.89	0.64	1.01
25	$AsCl_3$	12.0	10.60	10.72	11.05	11.36	0.45	0.76
26	$AsBr_3$	16.5	12.40	12.44	13.09	14.00	0.69	1.60

[1]) Podajemy znaczenia refrakcji atomowej arsenu z dwoma dziesiętnemi znakami, jak wypadły z wyliczeń, musimy jednak zaznaczyć, że, szczególnie ostatniego znaku, nie uważamy za zupełnie pewny, gdyż drobne nawet omyłki eksperymentalne mają duży wpływ na liczbowe znaczenie refrakcji atomowej i to tem większy, im cięższą jest cząsteczka badanego związku.

Nr.	Wzór arsyny	t°	H_α	D	H_β	H_γ	$H_\beta - H_\alpha$	$H_\gamma - H_\alpha$
27	$(C_4H_9)As$	21.5	10.93	11.05	11.42	11.74	0.49	0.81
28	$(C_5H_{11})_3As$	18.5	10.31	10.43	10.79	—	0.48	—
29	$(C_6H_{13})_3As$	22.5	9.73	9.77	10.10	10.41	0.37	0.68
30	$(C_7H_{15})_3As$	17.0	9.56	9.68	10.18	—	0.62	—
31	$(C_8H_{17})_3As$	19.0	10.30	10.44	10.78	—	0.48	—
32	CH_3AsBr_2	19.0	11.80	12.03	12.61	—	0.81	—
33	CH_3AsJ_2	(25.0)	14.08	14.34	—	—	—	—
34	AsF_3	11.0	8.25	—	8.50	—	0.25	—
35	$(CH_3)_2AsF$	15.0	9.85	—	10.24	—	0.39	—
36	$(CH_3)_2AsBr$	19.0	11.65	11.68	12.28	—	0.63	—
37	$(CH_3)_2AsJ$	19.0	13.85	14.00	14.92	—	1.07	—
38	$[(C_2H_5)_2As]_2O$	18.5	11.07	11.20	11.60	—	0.53	—
39	$(CH_3O)_3As$	14.0	9.20	9.29	9.50	—	0.30	—
40	$(C_2H_5O)_3As$	13.0	9.38	9.45	9.68	—	0.31	—
41	$(C_2H_5O)_2AsCl$	13.0	9.31	9.40	9.69	—	0.38	—
42	$C_2H_5O\text{-}AsCl_2$	13.0	10.18	10.29	10.59	—	0.41	—
43	$C_6H_5AsH_2$	14.5	11.00	11.08	11.51	—	0.51	—
44	$C_6H_5AsBr_2$	12.5	12.52	12.79	13.57	—	1.05	—
45	$C_6H_5AsJ_2$	14.5	15.66	16.27	—	—	—	—
46	$C_6H_5As(OCH_3)_2$	15.0	10.43	10.48	10.97	—	0.54	—
47	$C_6H_5As(OC_2H_5)_2$	14.5	10.94	11.08	11.52	11.90	0.58	0.96
48	$(C_6H_5)_2AsH$	26.5	11.84	12.00	12.53	—	0.69	—
49	$(C_6H_5)_2AsF$	17.5	12.21	—	12.97	13.40	0.78	1.19
50	$(C_6H_5)_2As(OC_6H_5)$	14.0	12.30	12.68	13.29	—	0.99	—
51	$\alpha\text{-}C_{10}H_7As(CH_3)_2$	21.5	13.69	14.00	14.96	15.83	1.27	2.14
52	$\alpha\text{-}C_{10}H_7As<^{CH_3}_{Cl}$	(25.0)	13.75	14.16	15.58	16.04	1.83	2.29

Porównywając ze sobą arsyny, zawierające wyłącznie rodniki alifatyczne, otrzymujemy tablicę:

Nr.	Wzór arsyny	H_α	D	H_β	H_γ	$H_\beta - H_\alpha$	$H_\gamma - H_\alpha$
1	$(C_2H_5)_3As$	11.34	11.46	11.83	—	0.49	—
2	$(C_3H_7)_3As$	10.85	10.97	11.72	—	0.87	—
27	$(C_4H_9)_3As$	10.93	11 05	11.42	11.74	0.49	0.81
28	$(C_5H_{11})_3As$	10.31	10.43	10.79	—	0.48	—
29	$(C_6H_{13})_3As$	9.73	9.77	10.10	10.41	0.37	0.68
30	$(C_7H_{15})_3As$	9.56	9.68	10.18	—	0.62	—
31	$(C_8H_{17})_3As$	10.30	10.44	10.78	—	0.48	—
	średnia	10.43	10.54	10.97	11.08	0.54	0.75
25	$AsCl_3$	10.60	10.72	11.05	11.36	0.45	0.76

z której widać, że średnia wartości refrakcji atomowej arsenu w alifatycznych arsynach bardzo mało się różni od wartości refrakcji atomowej arsenu w trójchlorku arsenu.

Prawidłowość ta występuje i w tym wypadku, gdy niewszystkie atomy chloru w trójchlorku arsenu są zastąpione przez alkilowe rodniki.

Nr.	Wzór	H_α	D	H_β	H_γ	$H_\beta - H_\alpha$	$H_\gamma - H_\alpha$
9.	CH_3AsCl_2	10.72	10.86	11.19	11.32	0.47	0.60
12.	$(CH_3)_2AsCl$	10.87	11.00	11.34	11.67	0.47	0.80
10.	$C_2H_5AsCl_2$	10.03	10.15	10.48	10.79	0.45	0.76
14.	$(C_2H_5)_2AsCl$	10.95	11.04	11.44	11.73	0.49	0.78
	średnio	10.64	10.76	11.11	11.38	0.47	0.74
25.	$AsCl_3$	10.60	10.72	11.05	11.36	0.45	0.76

W ten sposób wypowiedziane przez nas uprzednio twierdzenie, że w trójwartościowych arsynach zamiana chloru na rodnik alifatyczny bardzo mało wpływa na refrakcję atomową arsenu całkowicie się potwierdza, przyczem i ilość atomów węgla w łańcuchu alkilu ma również bardzo małe znaczenie.

Zamiana jednak alkilu (chloru lub wodoru) na rodnik aromatyczny wywołuje wyraźne zwiększenie się refrakcji cząsteczkowej arsyn, przyczem każdy nowy rodnik aromatyczny, wchodzący w cząsteczkę, wywołuje nowe zwiększenie się refrakcji cząsteczkowej, zależne pozatem również i od charakteru tego rodnika.

Zgodnie z przyjętą dla azotu zasadą, to zwiększenie się refrakcji cząsteczkowej odnosimy do atomu arsenu i wyrażamy go jako zwiększenie się refrakcji atomowej arsenu. Zestawiając w ten sposób arsyny, zawierające jeden lub więcej rodników aromatycznych, otrzymujemy dla refrakcji atomowej arsenu w arsynach zawierających:

a) jeden fenyl:

Nr.	Wzór arsyny	H_α	D	H_β	$H_\beta - H_\alpha$
43.	$C_6H_5AsH_2$	11.00	11.08	11.51	0.51
17.	$C_6H_5AsCl_2$	11.13	11.29	11.80	0.67
5.	$C_6H_5As(CH_3)_2$	10.43	10.61	11.03	0.60
6.	$C_6H_5As(C_2H_5)_2$	11.67	11 84	12.31	0.64
	średnio	11.05	11.20	11.66	0.60

b) dwa fenyle:

Nr.	Wzór arsyny	H_α	D	H_β	$H_\beta - H_\alpha$
48.	$(C_6H_5)_2AsH$	11.84	12.00	12.53	0.69
18.	$(C_6H_5)_2AsCl$	12.08	12.28	12.93	0.85
7.	$(C_6H_5)_2As{-}CH_3$	11.90	12.08	12.67	0.77
8.	$(C_6H_5)_2As{-}C_2H_5$	12.17	12.38	12.98	0.81
	średnio	11.99	12.19	12.78	0.78

c) trzy fenyle:

Nr.	Wzór arsyny	H_α	D	H_β	$H_\beta - H_\alpha$
3.	$(C_6H_5)_3As$	13.45	13.50	14.30	0.85
4.	$(C_6H_5)_2(C_7H_7)As$	13.26	13.42	14.39	1.13
	średnio	13.35	13.46	14.35	1.00

d) jeden naftyl:

Nr.	Wzór arsyny	H_α	D	H_β	H_γ	$H_\beta - H_\alpha$	$H_\gamma - H_\alpha$
51.	$C_{10}H_7As(CH_3)_2$	13.69	14.00	14.96	15.83	1.27	2.14
52.	$C_{10}H_7As(CH_3)Cl$	13.75	14.16	15.58	16.04	1.83	2.29
	średnio	13.72	14.08	15.27	15.94	1.55	2.22

Zestawiając średnie znaczenia z poprzednich tablic, otrzymujemy dla refrakcji atomowej arsenu w trójwartościowych arsynach, w zależności od charakteru rodników, wchodzących w arsyny, następujące cyfry:

Budowa arsyn:	Symbol	H_α	D	H_β	H_γ	$H_\beta - H_\alpha$	$H_\gamma - H_\alpha$
Rodniki alifatyczne, wodór, chlor	$As\equiv$	10.43	10.54	10.97	11.08	0.54	0.75
Jeden fenyl	$=As=(Bz)_1$	11.06	11.20	11.66	—	0.60	—
Dwa fenyle	$-As=(Bz)_2$	11.99	12.19	12.78	—	0.78	—
Trzy fenyle	$As\equiv(Bz)_3$	13.35	13.46	14.35	—	1.00	—
Jeden naftyl	$=As-(Nft)$	13.72	14.04	15.27	15.94	1.55	—

Chlor, rodnik alifatyczny i wodór, (o ile można sądzić z dwóch zbadanych przez nas arsyn, zawierających wodór bezpośrednio związany

z arsenem) mają prawie jednakowy wpływ na refrakcję atomową trójwartościowego arsenu.

Zamianą jednak chloru na inny haloid lub analogiczną do nich grupę CN wywołuje wyraźną zmianę refrakcji atomowej arsenu.

Zastąpienie chloru (lub alkilu) przez F lub CN powoduje zmniejszenie się refrakcji atomowej arsenu, a zastąpienie przez Br lub J zwiększenie się tejże refrakcji.

Nr.	Wzór	H_α	D	H_β	H_γ	$H_\beta - H_\alpha$	$H_\gamma - H_\alpha$
34	AsF_3	8.27	—	8.50	—	0.25	—
25	$AsCl_3$	10.60	10.72	11.05	11.36	0.45	0.76
26	$AsBr_3$	12.40	12.44	13.09	14.00	0.69	1.60
9	CH_3AsCl_2	10.72	10.86	11.19	11.32	0.47	0.60
32	CH_3AsBr_2	11.80	12.03	12.61	—	0.81	—
33	CH_3AsJ_2	14.08	14.34	—	—	—	—
15	$(CH_3)_2AsCN$	9.63	9.72	10.02	10.37	0.39	0.74
35	$(CH_3)_2AsF$	9.85	—	10.24	—	0.39	—
12	$(CH_3)_2AsCl$	10.87	11.00	11.34	11.67	0.47	0.80
36	$(CH_3)_2AsBr$	11.65	11.68	12.28	—	0.63	—
37	$(CH_3)_2AsJ$	13.85	14.00	14.92	—	1.07	—
16	$(C_2H_5)_2AsCN$	10.09	10.17	10.52	—	0.43	—
14	$(C_2H_5)_2AsCl$	10.95	11.04	11.14	11.73	0.49	0.78
17	$C_6H_5AsCl_2$	11.13	11.29	11.80	—	0.67	—
44	$C_6H_5AsBr_2$	12.52	12.79	13.57	—	1.05	—
45	$C_6H_5AsJ_2$	15.66	16.27	—	—	—	—
20	$(C_6H_5)_2AsCN$	11.60	11.70	12.19	—	0.59	—
18	$(C_6H_5)_2AsCl$	12.08	12.28	12.93	—	0.85	—

Jak widać z powyższej tablicy haloidy pod względem ich wpływu na refrakcję atomową arsenu dają się ułożyć w szereg: CN, F, Cl, Br, J, przyczem refrakcja atomowa arsenu jest dla CN najmniejsza, zwiększa się kolejno dla F, Cl, Br i staje się największa dla J.

Zastąpienie chloru przez rodnik alkoholowy, którego tlen jest bezpośrednio związany z arsenem, wywołuje również zmniejszenie się refrakcji atomowej arsenu.

Nr.	Wzór	H_α	D	H_β	$H_\beta - H_\alpha$
25	$AsCl_3$	10.60	10.72	11.05	0.45
42	$C_2H_5OAsCl_2$	10.18	10.29	10.59	0.41
41	$(C_2H_5O)_2Cl$	9.31	9.40	9.69	0.38
40	$(C_2H_5O)_3As$	9.38	9.45	9.69	0.31
39	$(CH_3O)_3As$	9.20	9.29	9.50	0.30
17	$C_6H_5AsCl_2$	11.13	11.29	11.80	0.67
47	$C_6H_5As(OC_2H_5)_2$	10.94	11.08	11.52	0.58
18	$(C_6H_5)_2AsCl$	12.08	12.28	12.93	0.85
50	$(C_6H_5)_2As(OC_6H_5)$	12.30	12.68	13.29	0.99

i tylko w ostatnim wypadku, gdzie rodnik alkoholowy należy do rzędu aromatycznego, mamy zwiększenie się refrakcji atomowej arsenu.

Zastąpienie alkilu lub arylu przez odpowiedni rodnik alkoholowy wywołuje również zmniejszenie się refrakcji atomowej arsenu prawie we wszystkich zbadanych wypadkach.

Nr.	W z ó r	H_α	D	H_β	$H_\beta - H_\alpha$
10	$Cl_2AsC_2H_5$	10.03	10.15	10.48	0.45
42	$Cl_2AsOC_2H_5$	10.18	10.29	10.59	0.41
14	$ClAs(C_2H_5)_2$	10.95	11.04	11.44	0.49
41	$ClAs(OC_2H_5)_2$	9.31	9.40	9.69	0.38
1	$As(C_2H_5)_3$	11.34	11.46	11.83	0.49
40	$As(OC_2H_5)_3$	9.38	9.45	9.69	0.31
6	$C_6H_5As(C_2H_5)_2$	11.67	11.84	12.31	0.64
47	$C_6H_5As(OC_2H_5)_2$	10.94	11.08	11.52	0.58
3	$As(C_6H_5)_3$	13.45	13.50	14.30	0.85
50	$(C_6H_5)_2As(OC_6H_5)$	12.30	12.68	13.29	0.99

Refrakcja atomowa arsenu tylko w $Cl_2As(OC_2H_5)$ jest bardzo zresztą niewiele wyższa od refrakcji w $Cl_2AsC_2H_5$, w pozostałych wypadkach mamy wyraźne zmniejszenie się refrakcji atomowej arsenu.

Zastąpienie dwóch atomów Cl w jednej cząsteczce arsyny przez jeden atom tlenu [1]) wywołuje (zbadaliśmy tylko jeden taki związek) zmniejszenie się refrakcji atomowej arsenu.

[1]) Przy wyliczaniu refrakcji atomowej arsenu z refrakcji cząsteczkowej użyliśmy dla tlenu liczby refrakcji atomowej tlenu w grupie karbonylowej (C = O).

Nr.	Wzór	H_α	D	H_β	H_γ	$H_\beta - H_\alpha$	$H_\gamma - H_\alpha$
10	$C_2H_5AsCl_2$	10.03	10.15	10.48	10.79	0.45	0.76
11	C_2H_5AsO	9.60	9.68	9.94	10.21	0.34	0.61

Przez zastąpienie dwóch atomów chloru w dwóch cząsteczkach arsyny przez jeden atom tlenu [1]) w zbadanych przez nas trzech takich związkach, refrakcja atomowa arsenu pozostaje prawie bez zmiany.

Nr,	Wzór	H_α	D	H_β	$H_\beta - H_\alpha$
12	$(CH_3)_2AsCl$	10.87	11.00	11.34	0.47
13	$[(CH_3)_2As]_2O$	10.91	10.93	11.28	0.47
14	$(C_2H_5)_2AsCl$	10.95	11.04	11.44	0.49
38	$[(C_2H_5)_2As]_2O$	11.07	11.20	11.60	0.53
18	$(C_6H_5)_2AsCl$	12.08	12.28	12.93	0.85
19	$[(C_6H_5)_2As]_2O$	11.79	12.04	12.72	0.93

Czerwiec 1928 r.

Warszawa
Wojskowy Instytut Gazowy
dz. 1-a.

Résumé.

On a défini la réfraction moléculaire pour 26 composés organiques de l'arsenic; en tous on a analysé 52 composés.

En comparant les chiffres de la refraction atomique pour l'arsenic, nous pouvons tracez le tableau suivant.

Structure d'arsines	Symbols	H_α	D	H_β	H_γ	$H_\beta - H_\alpha$	$H_\gamma - H_\alpha$
Radicaux gras, chlore ou l'hydrogéne	$As\langle$	10.43	10.54	10.97	11.08	0.54	0.75
Un radical fenilique	$Bz\text{-}As\langle$	11.05	11.20	11.66	—	0.60	—
Deux radicaux feniliques	$(Bz)_2{=}As{-}$	11.99	12.19	12.78	—	0.78	—
Trois radicaux feniliques	$(Bz)_3{=}As$	13.35	13.46	14.35	—	1.00	—
Un radical naphtilique	$Nft{-}As{=}$	13.72	14.04	15.27	15.94	1.55	2.22

[1]) Przy obliczaniu refrakcji atomowej arsenu z refrakcji cząsteczkowej użyliśmy w tych wypadkach dla tlenu liczby refrakcji atomowej tlenu eterowego (—O—).

Le chlor, l'hydrogéne ou un radical gras jouissent d'une influence presque égale sur la réfraction atomique dans le cas de l'arsenic trivalent. Fluor et cyanogène influent dans le sens de diminution de la réfraction pour l'arsenic, tandis que le brome et surtout l'iode augmentent les chiffres de la réfraction. La diminution de la réfraction atomique de l'arsenic a aussi lieu quand on remplace le radical gras le chlor, ou l'hydrogéne par un groupement metoxylique ou etoxylique.

Varsovie. Laboratoire 1-a de l'Institut Militaire de Gaz.

E. GRYSZKIEWICZ-TROCHIMOWSKI, M. BUCZWIŃSKI i J. KWAPISZEWSKI.

Z badań nad związkami arsenoorganicznemi. O działaniu środków alkalicznych na chlorek dwuetyloarsyny.

Récherches sur les composés organiques d'arsenic. Action des alcalis sur le chlorure de diéthylarsine.

(Otrzymano 27.VI.28).

Prowadząc badania własności chemicznych chlorku dwuetyloarsyny, zauważył jeden z nas, że przy działaniu ługu na ten związek powstaje jakoby, między innemi, trójetyloarsyna, podczas gdy przy normalnym przebiegu reakcji powinien był powstać wyłącznie tlenek dwuetyloarsyny, według równania:

$$2(C_2H_5)_2AsCl + 2KOH = H_2O + 2KCl + (C_2H_5)_2As{-}O{-}As(C_2H_5)_2$$

W sposób analogiczny otrzymuje się czysty tlenek kakodylu z chlorku kakodylu i ilościowo powstają tlenki drugorzędowych arsyn aromatycznych z odpowiednich chlorków. Wobec czego tworzenie się z chlorku dwuetyloarsyny i ługu trójetyloarsyny jest dość nieoczekiwane, a podana reakcja zasługuje na sprawdzenie i ściślejsze zbadanie. Do tego dodać należy, że wydzielenie normalnego produktu reakcji — tlenku dwuetyloarsyny jest też interesujące, ponieważ wogóle z tlenków drugorzędowych arsyn alifatycznych zbadany jest dostatecznie tylko „tlenek kakodylu" $(CH_3)_2As{-}O{-}As(CH_3)_2$. Najbliższy zaś homolog — tlenek dwuetyloarsyny $(C_2H_5)_2As{-}O{-}As(C_2H_5)_2$ był otrzymany dopiero w r. 1924 przez Wigren'a [1]), ale został zbadany niezbyt szczegółowo. Co do wyższych przedstawicieli związków tego typu, to istnieje tylko wskazówka że tlenek izoamyloarsyny powstaje podobno przy otrzymywaniu zasadowego chlorku (?) dwu-izo-amylo-arsyny lub przy utlenianiu jej na powietrzu. W stanie czystym jednakże tlenek ten nie był wydzielony [2]).

---

[1]) A. **437**, 285.

[2]) Dehn. Wilcox Am. Soc. **35**. 50. (1906).

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.

Jako produkt wyjściowy do badań naszych służyła trójetylo-arsyna. Związek ten został otrzymany przez działanie trójchlorku arsenu na bromek etylomagnezowy w roztworze eterowym sposobem Pfeiffer'a[1]), stosując warunki podane przez Steinkopf'a[2]). Reakcje przeprowadzono z mieszadłem mechanicznem. Przy zużyciu 981 g C_2H_5Br, 216 g Mg., 543 g $AsCl_3$ otrzymano 227 g. $(C_2H_5)_3As$ wrzącej w granicach 134° — 139°.

Stanowi to ∞ 50% wydajności teoretycznej i przewyższa nieco wydajność osiągniętą przez Steinkopf'a.

Chlorek dwuetyloarsyny został otrzymany z trójetyloarsyny przez przyłączenie chloru i następujący rozkład otrzymanego produktu przyłączenia drogą destylacji[3]).

$$(C_2H_5)_3As + Cl_2 = (C_2H_5)_3AsCl_2$$
$$(C_2H_5)_3AsCl_2 \xrightarrow{\text{ogrzew.}} (C_2H_5)_2AsCl + C_2H_5Cl.$$

Zwrócona była szczególna uwaga, aby nie pozostała nieprzereagowana trójetyloarsyna, dlatego też użyto niewielki nadmiar chloru.

Po destylacji z deflegmatorem w prądzie CO_2 zebrana była frakcja wrząca przy 152° — 153°, stanowiąca czysty chlorek dwuetyloarsyny. Wydajność około 80%.

Doświadczenie I.

21 g chlorku dwuetyloarsyny ogrzewane były w strumieniu CO_2 z roztworem 12,6 g $NaHCO_3$ w 150 cm^3 H_2O w ciągu godziny do wrzenia, przy ustawicznem wstrząsaniu. Po skończonej reakcji, co poznaje się po ustaniu wydzielania się CO_2, — przereagowaną masę wyługowano eterem.

Pozostałość po oddestylowaniu eteru 17,0 g poddano destylacji w strumieniu CO_2.

Frakcja	I	120° — 150°	5.2 g
		(główna masa 135° — 140°)	
„	II	220° — 245°	8.0 g
		(główna masa około 230°)	
		Wyżej wrząca pozostałość .	3.0 g
			16.2 g

Przy ponownej destylacji frakcji I otrzymano 3.1 g produktu wrzącego w granicach 135° — 139°. Frakcja ta stanowi ruchliwy, bezbarwny płyn, po-

---

[1]) B. **37**. 4260 (1904).

[2]) B. **54**. 842. (1921).

[3]) Gryszkiewicz-Trochimowski, Zambrzycki. Roczniki Chemji 6, 799. (1926).

siadający typowy zapach trójetyloarsyny, jak również odpowiadający temu związkowi punkt wrzenia (139.5° — 140°). Frakcja druga nadzwyczajnie łatwo utlenia się na powietrzu i posiada bardzo charakterystyczny zapach „kakodylowy" i mocne działanie drażniące. Przy utlenianiu tej frakcji zapomocą tlenku rtęci w obecności wody, — zostało otrzymane krystaliczne ciało o własnościach kwasu, łatwo rozpuszczalne w wodzie i alkoholu (kwas dwuetyloarsenowy). Pozostałość po destylacji stanowi gęsty, słabo zabbrwiony płyn, który rozpuszcza się w roztworze KOH, posiada zapach podobny do zapachu tlenku etyloarsyny i łatwo utlenia się na powietrzu.

Doświadczenie II.

Wzięto 84 g chlorku dwuetyloarsyny ($\frac{1}{2}$ g mol.). 41 g sody bezwodnej ($\frac{1}{4}$ mol. z 50% nadmiarem) rozpuszczonej w 300 cm^3 wody. Prowadzono reakcję w warunkach podanych przy doświadczeniu I, lecz pozostałość po oddestylowaniu eteru poddano destylacji pod ciśnieniem zmniejszonem, ponieważ wysokowrzący produkt reakcji, rozkłada się przy destylacji pod ciśnieniem zwykłem.

	Wzięto do destylacji	— 67 g
Frakcja I	do 75° (17 mm)	12,0 „
„ II	105°—125° (18 mm)	42,5 „
	(główna masa 108° — 112°)	
„ III	180°—195° (30 mm)	6,0 „
		60,5 g

Z podanych wyników destylacji widać, że przy działaniu sody na chlorek dwuetyloarsyny powstaje mieszanina produktów, jak i przy działaniu kwaśnego węglanu sodu o trzech składnikach, które łatwo drogą destylacji, rozdzielić można.

Frakcja pierwsza nizkowrząca. Po dwóch destylacjach w strumieniu CO_2 frakcji nizkowrzącej wydzielono 6,0 g produktu, wrzącego w granicach 138° — 142° (główna masa 138° — 139°). Produkt ten, ruchliwy bezbarwny płyn, posiadający typowy zapach trójetyloarsyny, łatwo utlenia się na powietrzu.

$$n\frac{20.5^\circ}{\alpha} = 1.4717 \qquad n\frac{25.5^\circ}{\alpha} = 1.4697$$

$$n\frac{20.5^\circ}{D} = 1.4756 \qquad n\frac{25.5^\circ}{D} = 1.4733$$

$$n\frac{20.5^\circ}{\beta} = 1.4846 \qquad n\frac{25.5^\circ}{\beta} = 1.4824$$

$$n\frac{20.5^\circ}{\gamma} = 1.4923$$

$$\Delta n_\alpha = 0.0020/_5 \qquad \Delta n_D = 0.0023/_5 \qquad \Delta n_\beta = 0.0022/_5$$

$$D\frac{20.5^\circ}{4^\circ} = 1.0878 \qquad D\frac{25.5^\circ}{4^\circ} = 1.0726$$

Obliczono:	Dla $(C_2H_5)_3$ As mamy: [1])
$n\frac{15.5^0}{\alpha} = 1.4737$	1.4741
$n\frac{15.5^0}{D} = 1.4779$	1.4777
$n\frac{15.5^0}{\beta} = 1.4868$	1.4871
$D\frac{15.5^0}{4^0} = 1.0930$	1.0793

Ścisłe oznaczenie gęstości związku przedstawia pewne trudności z powodu bardzo łatwego utleniania się arsyny na powietrzu, skutkiem czego prawdopodobnie jest pewna rozbieżność w liczbach otrzymanych przez nas i podanych przez poprzednich badaczy [1]).

Temperatura	20.5°	25.5°	średnia	Dla $(C_2H_5)_3$ As [1])
MR_α	41.68	41.73	41.70	42.20
MR_D	41.97	42.00	41.98	42.47
MR_β	42.65	42.69	42.67	43.18
MR_γ	42.23	—	43.23	—

Aby ostatecznie stwierdzić, że związek powstały przy reakcji jest trójetyloarsyną, otrzymaliśmy sublimatową pochodną, działając na arsynę sublimatem w roztworze alkoholowym. Po krystalizacji z dużej ilości wrzącej wody ten nowy związek otrzymuje się w postaci drobnych błyszczących igiełek o p. t° 163° — 164°.

Oznaczenie Cl metodą Carius'a.

1) Subst. — 0.3178 g		Ag Cl — 0,2106
2) „ — 0.4123 „		„ — 0.2705
Znaleziono Cl:	Obliczono dla $(C_2H_5)_3$ As . Hg Cl_2	
1) 16.38%	16.62% Cl	
2) 16.22%		

Frakcja średnia — główna. Po powtórnej destylacji frakcji głównej (105° — 120° przy 18 mm) otrzymano produkt wrzący w granicach 90.5°—93.5° (8—9 mm) i 225°—230° (760 mm). Jest to bezbarwny, dość

[1]) E. Gryszkiewicz-Trochimowski i F. Sikorski. Roczniki Chemji 7, 55, (1927).

ruchliwy płyn o mocnym i bardzo przykrym zapachu, podobnym do zapachu tlenku kakodylu i silnem działaniu drażniącem. Na powietrzu związek ten prawie natychmiast utlenia się, tworząc bezbarwne krystaliczne ciało.

Produkt nierozpuszczalny jest w wodzie, natomiast łatwo rozpuszcza się w rozpuszczalnikach organicznych. Na powietrzu nie dymi i łatwo pali się niebieskim płomieniem.

Oznaczenie As metodą Carius'a.

1) Subst. — 0.2310 g $Mg_2As_2O_7$ — 0.2530
2) „ — 0.2404 „ „ — 0.2639

Znaleziono As: Obliczono dla $(C_2H_5)_4As_2O$:
1) 52.88% 53.19% As
2) 53.03%

$$D\,\frac{18.5^0}{4^0} = 1.2986$$

$$n\,\frac{18.5^0}{\alpha} = 1.5073$$

$$n\,\frac{18.5_0}{D} = 1.5115$$

$$n\,\frac{18.5^0}{\beta} = 1.5229$$

MR	Znaleziono:	Obliczono dla $(C_2H_5)_4As_2O$: [1]
MR_α	64.66	64.40
MR_D	65.12	64.85
MR_β	66.26	65.94

Przy dodaniu arsyny do stężonego alkoholowego roztworu sublimatu, wziętego w nadmiarze, wydziela się rtęciowa pochodna arsyny w postaci gęstej ciekłej warstwy, która w krótkim czasie zamienia się na krystaliczną masę. Jest ona dość łatwo rozpuszczalna w alkoholu na zimno; woda strąca drobne błyszczące blaszki sublimatowej pochodnej. Związek nie topi się bez rozkładu; przy ogrzewaniu z alkoholem lub wodą, zachodzi również rozkład. Wigren, stosując roztwór sublimatu w kwasie solnym, sublimatowej pochodnej wymienionego tlenku otrzymać nie może [2]). Otrzymany przez nas związek składa się z 1 mola tlenku i 2 moli sublimatu tak samo jak sublimatowa pochodna tlenku kakodylu.

---

[1]) Przyjęto dla refrakcji atomowej arsenu: H_α — 10.81, D — 10.93, H_β — 11.23 (E. Gryszkiewicz-Trochimowski i F. Sikorski, Roczniki Chemji 7, 58, (1927).

[2]) l. c.

Oznaczenie Cl metodą Carius'a.

1) Subst. — 0.1706 g AgCl — 0.1223
2) „ — 0.2766 „ „ — 0.1992

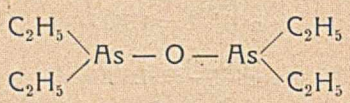
Znaleziono Cl:
1) 17.72%
2) 17.80%

Obliczono dla $(C_2H_5)_4As_2 . 2HgCl_2$:
17.23%

Na podstawie przytoczonych danych analitycznych arsyny i jej sublimatowej pochodnej mamy prawo wnioskować, że główna frakcja mieszaniny, powstającej przy działaniu sody na chlorek dwuetyloarsyny, stanowi ciało $C_8H_{20}As_2O$.

Przy utlenianiu tego związku tlenkiem rtęci lub tlenem powietrza powstaje kwas, własności którego zgodne są z własnościami kwasu dwuetyloarsenowego $(C_2H_5)_2As\lessdot^{OH}_{O}$ [1])

Na podstawie tego, otrzymany przez nas związek, powinien posiadać budowę następującą:



Stanowi on normalny produkt reakcji. Powstawanie z niego przy utlenianiu wymienionego kwasu objaśnia się w ten sam sposób, jak utlenianie tlenku kakodylu na kwas kakodylowy, mianowicie:

$$(C_2H_5)_2As{-}O{-}As(C_2H_5)_2 + O_2 + H_2O = 2(C_2H_5)_2As\lessdot^{O}_{OH}$$

Frakcja wyższa. Frakcja wyższa przy ponownej destylacji pod zmniejszonem ciśnieniem przeszła w granicach 185° — 187° (25 mm). Jest to gęsty, bezbarwny, podobny do gliceryny płyn o zapachu podobnym do zapachu tlenku etyloarsyny. Wydzielony związek rozpuszcza się w roztworze ługu i na powietrzu łatwo się utlenia, posiada bardzo wysoki ciężar właściwy, tak charakterystyczny dla tlenku etyloarsyny $C_2H_5{-}As{=}O$ jak również odpowiednią dla niego temperaturę wrzenia (170° — 170,5° 13 mm). Zbyt mała ilość produktu nie dała możności wydzielenia go w stanie zupełnie czystym. Spowodowało to pewną rozbieżność podanych niżej danych z danemi dla czystego tlenku. Łatwość utleniania się związku na powietrzu wpływa też ujemnie na ścisłe oznaczenie własności fizycznych [2]).

---

[1]) Wigren A. 437, 293. (1924).

[2]) Dla $C_2H_5As{=}O$ mamy: p. w. 170° — 170,5° (13 mm); $D\frac{11,5^0}{4_0} = 1.8019$.

$$D\,\frac{22.5^0}{4^0} = 1.6546$$

$$n_D\,\frac{22.5^0}{4^0} = 1.5620$$

$$MR_D = 23.52$$

Przy utlenianiu wodą utlenioną otrzymano z tego związku krystaliczną masę o własnościach kwasu etyloarsenowego, $C_2H_5As\langle\!\langle^{O}_{(OH)_2}$ co ostatecznie stwierdza, że produkt stanowiący wyższą frakcję, — jest nieco zanieczyszczonym tlenkiem etyloarsyny $C_2H_5—As = O$.

Doświadczenie III.

Wzięto 42 g chlorku dwuetyloarsyny ($\frac{1}{4}$ mol), 20 g wodorotlenku sodu ($\frac{1}{2}$ mol) i 200 cm^3 H_2O. Po skończeniu burzliwej reakcji masę ekstrahowano eterem i po oddestylowaniu eteru otrzymano 22,5 g produktu reakcji. Przy destylacji zostały wydzielone następujące frakcje:

I	Frakcja	138° — 155°	7.0 g
		(główna masa 149°—144°)	
II	„	155° — 215°	1.5 „
III	„	215° — 240°	8.0 „
		(główna masa 225°—230°)	
		Pozostałość	4.5 „
			21.0 g

Widzimy, że i w podanych warunkach, jak to miało miejsce przy poprzednich badaniach, otrzymuje się mieszanina trzech produktów reakcji.

Opierając się na szczegółowych badaniach poszczególnych frakcji, wydzielonych już przy doświadczeniu II, — możemy wnioskować, że:

frakcja I stanowi trójetyloarsynę — $(C_2H_5)_3As$

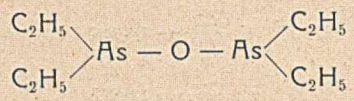
„ III zaś tlenek dwuetyloarsyny $(C_2H_5)_4As_2O$

a pozostałość po destylacji — tlenek etyloarsyny — $C_2H_5As = O$.

Małą wydajność tlenku dwuetyloarsyny (frakcja III) możemy wytłumaczyć nadzwyczajną łatwością utleniania się tlenku na rozpuszczalny w ługu kwas dwuetyloarsenowy, gdyż przyrząd nie był wypełniony gazem obojętnym.

Wnioski.

Przy działaniu wody w obecności środków alkalicznych (węglanu, dwuwęglanu i ługu) na chlorek dwuetyloarsyny, reakcja przebiega w dwu kierunkach: z jednej strony powstaje normalny produkt reakcji tlenek dwuetyloarsyny:

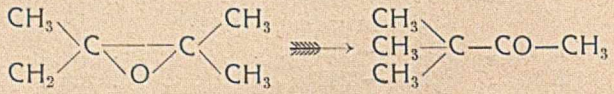


z drugiej strony tworzą się jednocześnie trójetyloarsyna $(C_2H_5)_3As$ i tlenek etyloarsyny $(C_2H_5)-As=O$. Wydajność normalnego tlenku stanowi przeszło 50% wydajności teoretycznej, co wskazuje, że około połowy wyjściowego chlorku dwuetyloarsyny traci się na powstanie ubocznych produktów reakcji.

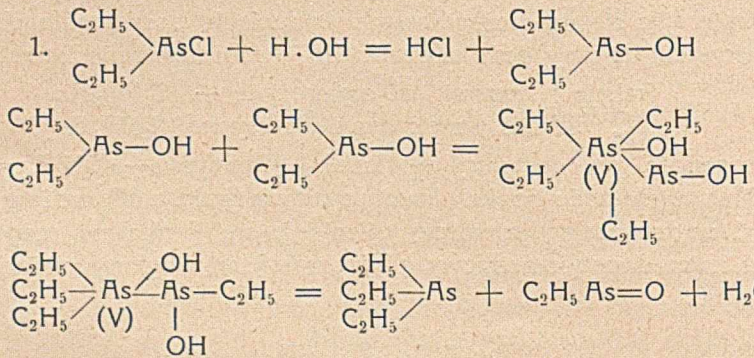
Skład trójetyloarsyny i tlenku etyloarsyny odpowiada produktom rozkładu tlenku dwuetyloarsyny:

$$(C_2H_5)_2As{-}O{-}As(C_2H_5)_2 = (C_2H_5)_3As + C_2H_5As{=}O.$$

Biorąc pod uwagę budowę tych produktów możemy wnioskować, że proces polega na naruszeniu symetryczności cząsteczki tlenku dwuetyloarsyny i zmniejszeniu ilości rodników etylowych, związanych z jednym atomem As, kosztem zwiększenia ich koło drugiego atomu As. Ze strony zewnętrznej proces ten przypomina nieco analogiczne zjawisko przy tak zwanym „retro-pinakolinowem" przegrupowaniu.



Tworzenie się trójetyloarsyny i tlenku etyloarsyny możemy przypuszczalnie tłumaczyć rozkładem powstałego początkowo tlenku dwuetyloarsyny, w myśl podanego wyżej równania lub kondensacją dwu cząsteczek powstającej w pierwszem stadjum nietrwałej hydroksydwuetyloarsyny i następującego rozkładu tego przejściowego produktu zgodnie z równaniem:



Tlenek dwuetyloarsyny jest związkiem bardzo podobnym do swego niższego homologu — tlenku kakodylu, — mianowicie posiada ten sam typowy zapach, również łatwo się utlenia na powietrzu, tworząc odpowiedni kwas i daje połączenie z sublimatem.

Własności fizyczne obu związków zestawione są w następującej tablicy.

Wzór	t° wrzenia	$D\frac{t°}{4°}$	n_α	n_D	n_β
$[(CH_3)_2As]_2O$ [1])	150° — 151°	1.4943 (9.0°)	1.5205 (9.0°)	1.5255 (9.0°)	1.5384 (9.0°)
$[(C_2H_5)_2As]_2O$	90.5°— 93.5° (8 — 9 m/m) 225° — 230°	1.2986 (18.5°)	1.5073 (18.5°)	1.5116 (18.5°)	1.5229 (18.5°)

Czerwiec 1928 r. Wojskowy Instytut Gazowy Dział I-a r.

Résumé.

En faissant agir les alcalis sur le chlorure de diéthylarsine — $(C_2H_5)_2AsCl$ on obtient deux phâses des réactions:

1° le produit normal de la réaction c. à. d. l'oxyde de diéthylarsine $(C_2H_5)_2As—O—As(C_2H_5)_2$ et

2° la triéthylarsine $(C_2H_5)_3As$ et l'oxyde de l'éthylarsine $C_2H_5As=O$.

L'oxyde de diéthylarsine c'est un produit liquide, très mobile, son odeur est très desagréable et irritant, il ressemble à l'odeur de l'oxyde de cacodyle.

P. E. 90,5° — 93,5° (8 — 9 mm).

$$D\frac{18,5°}{4°} = 1,2989.$$

Ce produit s'oxyde très facilement à l'air en formant l'acide diéthylarsenique.

Varsovie. Laboratoire I-a de l'Institut Militaire de Gaz.

---

[1]) Dane z pracy E. Gryszkiewicza-Trochimowskiego i F. Sikorskiego, Roczniki Chemji 7, 59, (1927).

A. CHRZĄSZCZEWSKA I S. CHWALIŃSKI.

O pewnych pochodnych siarczku fenacylu.

Sur certains dérivés du sulfure de phénacyle.

W wyniku pracy niniejszej otrzymano 6 nieznanych dotąd związków:

siarczek para-metylofenacylu $(p\text{-}CH_3 . C_6H_4 . CO . CH_2)_2S$;

siarczek para-bromofenacylu $(p\text{-}Br . C_6H_4 . CO . CH_2)_2S$;

dwuoksym siarczku para-metylofenacylu $(p\text{-}CH_3 . C_6H_4 . C(=N . OH) . CH_2)_2S$;

dwuoksym siarczku para-chlorofenacylu $(p\text{-}Cl . C_6H_4 . C(=N . OH) . CH_2)_2S$;

dwuoksym siarczku para-bromofenacylu $(p\text{-}Br . C_6H_4 . C(=N . OH) . CH_2)_2S$;

dwufenylohydrazon para-chlorofenacylu $(p\text{-}Cl . C_6H_4 . C(=N . NH . C_6H_5) . CH_2)_2S$.

Praca niniejsza została wykonana przy pomocy słuchaczy Wolnej Wszechnicy Polskiej: M. Goldsztauba, E. Zeligsonówny, R. Klinkowsztejnówny.

Siarczek para-metylofenacylu [1]), który powstaje z chlorku para-metylofenacylu $(p\text{-}CH_3 . C_6H_4 . CO . CH_2Cl)$ i siarczku sodowego $(Na_2S . 9H_2O)$ w myśl następującego równania:

$$2\,p\text{-}CH_3 . C_6H_4 . CO . CH_2Cl + Na_2S = (p\text{-}CH_3 . C_6H_4 . CO . CH_2)_2S + 2\,NaCl$$

próbowaliśmy otrzymać kilkakrotnie i każdorazowo w nieco odmiennych warunkach. Mianowicie:

I. przygotowano *alkoholowe roztwory* (alkohol 96%) chlorku para-metylofenacylu i siarczku sodowego i wkroplono roztwór siarczku sodowego do roztworu para-metylofenacylu w temp. 15°—20°;

---

[1]) Współpracownik M. Goldsztaub.

II. wkroplono *wodny roztwór* siarczku sodowego do alkoholowego roztworu (alkohol 96%) para-metylofenacylu w temp. 15°—20°;

III. przygotowano takież alkoholowe roztwory chlorku para-metylofenacylu i siarczku sodowego jak w doświadczeniu I, a reakcję przeprowadzono *w temp. wrzenia* mieszaniny reagującej, wkraplając roztwór siarczku sodowego do roztworu chlorku para-metylofenacylu;

IV. wykonano doświadczenie w warunkach identycznych z doświadczeniem III, z wyjątkiem jednego, mianowicie *wzięto siarczku sodowego stosunkowo znacznie mniej*, niż tego wymagają obliczenia zgodne z wyżej przytoczonem równaniem, wówczas gdy we wszystkich wyżej wspomnianych doświadczeniach brany był chlorek para-metylofenacylu i siarczek sodowy w ilościach, odpowiadających obliczeniom teoretycznym.

Otóż wyjaśniło się, iż w warunkach doświadczenia I zachodzi reakcja powstawania siarczku para-metylofenacylu, ale reakcja idzie powoli, a wydajność siarczku jest stosunkowo nieznaczna.

W warunkach doświadczenia II, kiedy dodawano wodny roztwór siarczku sodowego, powstał smolisty produkt, którego nie udało się oczyścić, a w czasie reakcji wydzielał się H_2S.

W wyniku doświadczeń III i IV otrzymano znaczne ilości poszukiwanego siarczku para-metylofenacylu, przyczem *lepszą wydajność produktu otrzymano* w warunkach doświadczenia III, *gdy wzięto teoretyczną ilość siarczku sodowego.*

Oprócz wyżej opisanych doświadczeń wykonano jeszcze kilka prób orjentacyjnych, które wyjaśniły *ujemny wpływ nadmiaru siarczku sodowego* przy syntetyzowaniu siarczku para-metylofenacylu w warunkach wyżej opisanych.

W części doświadczalnej podano opis dwóch prób otrzymywania siarczku para-metylofenacylu, które dały najlepsze wyniki przy bardzo spokojnym przebiegu reakcji.

Siarczek para-bromofenacylu [1]) otrzymuje się z wydajnością około 85,5% ilości teoretycznej, działaniem siarczku sodowego na chlorek para-bromofenacylu (p-Br . C_6H_4 . CO . CH_2Cl) w roztworze 96%-go alkoholu w warunkach, które w głównych zarysach są następujące:

I. chlorek para-bromofenacylu i siarczek sodowy bierzemy w ilościach teoretycznych zgodnie z równaniem:

$$2\,p\text{-Br} \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2Cl + Na_2S = (p\text{-Br} \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2)_2S + 2\,NaCl;$$

II. temperaturę reakcji utrzymujemy około 80°;

III. wkraplamy roztwór alkoholowy siarczku sodowego do roztworu alkoholowego chlorku para-bromofenacylu.

W tych warunkach reakcja przechodzi bardzo spokojnie.

---

[1]) Współpracowniczka E. Zeligsonówna.

Przy niniejszem trzeba zaznaczyć, iż produkt wyjściowy do otrzymania siarczku para-bromofenacylu — chlorek para-bromofenacylu syntetyzowano działaniem chlorobezwodnika kwasu chlorooctowego ($CH_2Cl.COCl$) na bromobenzen wobec $AlCl_3$ i CS_2 w warunkach nieco odmiennych niż Collet[1]). Ponieważ w wyniku reakcji otrzymano znacznie większą wydajność chlorku para-bromofenacylu (otrzymaliśmy czystego produktu 77% wydajności teoretycznej, Collet — 64%), podajemy w głównych zarysach warunki doświadczenia.

I. Stosunek drobinowy wziętych odczynników był mniej więcej następujący: na 1 drob. C_6H_5Br wzięto 1 drob. $CH_2Cl.COCl$, 1 drob. $AlCl_3$ i 2,8 drob. CS_2;

II. temperatura reakcji w ciągu pierwszych 3 g. 15 min. wynosiła 25°—30°, w ciągu następnych 4 godzin 45°—50°;

III. powstały związek zespolony chlorku para-bromofenacylu i $AlCl_3$ rozłożono, wylewając go podczas mieszania na lód, a następnie ogrzewając powstałą mieszaninę w temp. 60° w ciągu 1 godziny.

Siarczki para-metylofenacylu i para-bromofenacylu są to ciała krystaliczne, nie posiadające własności napastliwych. Porównywając temperatury topnienia przez nas otrzymanych siarczków: para-metylofenacylu, para-chlorofenacylu[2]), para-bromofenacylu i siarczku fenacylu, pierwotnie otrzymanego przez I. Tafel'a i A. Mauritz'a[3]) widzimy, iż temperatura topnienia wzrasta w kolejności następującej:

I.	$(C_6H_5.CO.CH_2)_2S$	topi się w	76,5° — 77,2°
II.	$(para\text{-}CH_3.C_6H_4.CO.CH_2)_2S$	„ „	88,8° — 89,3°
III.	$(para\text{-}Cl.C_6H_4.CO.CH_2)_2S$	„ „	100° —100,7°
IV.	$(para\text{-}Br.C_6H_4.CO.CH_2)_2S$	„ „	142,2° —143,1°

Z pośród najrozmaitszych możliwych pochodnych wspomnianych siarczków otrzymaliśmy nieznane dotąd: dwuoksym siarczku para-metylofenacylu; dwuoksym siarczku para-chlorofenacylu; dwufenylohydrazon siarczku para-chlorofenacylu; dwuoksym siarczku para-bromofenacylu.

Wszystkie dwuoksymy zostały otrzymane przez działanie nadmiaru chlorowodorku hydroksyloaminy i KOH na odpowiedni siarczek.

Niżej przytoczone równania wyjaśniają przypuszczalny przebieg reakcji:

$$(R.CO.CH_2)_2S + 2\,NH_2OH.HCl + 4\,KOH = (R.\underset{\underset{N.OK}{\|}}{C}.CH_2)_2S + 6\,H_2O + 2\,KCl;$$

$$(R.\underset{\underset{N.OK}{\|}}{C}.CH_2)_2S + 2\,H_2SO_4 = (R.\underset{\underset{N.OH}{\|}}{C}.CH_2)_2S + 2\,KHSO_4.$$

[1]) C. r. **125**, 718 (1897.)

[2]) A. Chrząszczewska i S. Chwaliński, Roczn. Chem. **7**. Zesz. 1—3 67, (1927).

[3]) B. **23**, 3474 (1890).

Dwuoksym siarczku para-metylofenacylu (p-$CH_3 . C_6H_4 . C(=N.OH) . CH_2)_2S$ [1])

daje się z łatwością otrzymać działaniem wodnego roztworu KOH na alkoholowodną mieszaninę siarczku para-metylofenacylu i chlorowodorku hydroksyloaminy w stosunkowo niskiej temperaturze (+ 9° C), ogrzewając masę reagującą pod koniec reakcji ½ godziny w temp. około 80°.

W analogicznych warunkach otrzymano dwuoksym siarczku para-chlorofenacylu [p-$Cl . C_6H_4 . C(:N.OH) . CH_2]_2S$ [2]) i dwuoksym siarczku para-bromofenacylu [p-$Br . C_6H_4 . C(:N.OH) . CH_2]_2S$ [3]), wychodząc z odpowiednich siarczków.

Dwufenylohydrazon siarczku para-chlorofenacylu [p-$Cl . C_6H_4 . C(:N.NH . C_6H_5) . CH_2]_2S$ [4]) otrzymuje się działaniem fenylohydrazyny w roztworze 18%-go wodnego kwasu octowego na alkoholowy roztwór siarczku para-chlorofenacylu w temp. wrzenia mieszaniny reagującej.

Wyżej opisane dwuoksymy i dwufenylohydrazon są to ciała stałe, które topią się wyraźnie, rozkładając się z wydzieleniem pęcherzyków gazu.

Również rozkładają się w temp. topnienia dwuoksym siarczku fenacylu i dwufenylohydrazon siarczku fenacylu, na co w swoim czasie [5]) zwróciliśmy uwagę, a o czem nie wspominają I. Tafel i A. Mauritz [6]) którzy pierwsi opisali te dwa związki.

W tem miejscu należy zaznaczyć, że oczyszczenie dwufenylohydrazonu siarczku para-chlorofenacylu związane jest z pewnemi trudnościami. W naszych warunkach pracy udało się jedynie oczyścić produkt krystalizacją ze znacznych stosunkowo ilości wrzącego alkoholu, z którego on krystalizuje po dłuższem chłodzeniu w temp. około — 5°.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.

Siarczek para-metylofenacylu.

Produkt wyjściowy do otrzymania poszukiwanego siarczku para-metylofenacylu — chlorek para-metylofenacylu (p-$CH_3 . C_6H_4 . CO . CH_2Cl$) otrzymywano metodą Friedel'a i Crafts'a, działając chlorobezwodnikiem kwasu chlorooctowego na toluen wobec chlorku glinu i siarczku węgla. Oczyszczano go krystalizacją z alkoholu.

Do prób syntetyzowania siarczku para-metylofenacylu brano chlorek para-metylofenacylu topniejący w 55,3°—56,3° C.

---

[1]) Współpracownik M. Goldsztaub.
[2]) Współpracowniczka R. Klinkowsztejnówna.
[3]) Współpracowniczka E. Zeligsonówna.
[4]) Współpracowniczka R. Klinkowsztejnówna.
[5]) A. Crząszczewska i S. Chwaliński Roczn. Chemji 7. 67, (1927).
[6]) B. 23. 3474, (1890).

Siarczek sodowy brano czysty krystaliczny ($Na_2S \cdot 9H_2O$). Alkohol 96%.

Próba I. Do reakcji wzięto 60 g ($\sim$ 0,35 drobin) chlorku para-metylofenacylu, rozpuszczonego w 150 cm^3 alkoholu, i 36 g ($\sim$ 0,15 drobin) siarczku sodowego, rozpuszczonego przy ogrzewaniu w 250 cm^3 alkoholu, czyli wzięto stosunkowo znacznie mniej siarczku sodowego niż przewiduje niżej przytoczone równanie:

$$2\,p\text{-}CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2Cl + Na_2S = (p\text{-}CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2)_2S + 2\,NaCl.$$

Doświadczenie wykonano w litrowej kulistej kolbie, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i rozdzielacz.

Roztwór chlorku para-metylofenacylu umieszczono w kolbie, ogrzano do wrzenia na łaźni wodnej i podczas wrzenia roztworu wkroplono z rozdzielacza alkoholowy ciepły (temp. około 60° C) roztwór siarczku sodowego. Po dodaniu całej ilości roztworu siarczku sodowego, co trwało 2 godziny, gotowano mieszaninę jeszcze $\sim$ 1 godziny. Reakcja zachodziła dość energicznie. W miejscu zetknięcia się kropel roztworu siarczku sodowego z roztworem chlorku para-metylofenacylu powstawało żółte zabarwienie. Zabarwienie to znika początkowo szybko, a w miarę postępu reakcji wolniej. Dodanie naraz większej ilości roztworu siarczku sodowego powodowało podrzucanie masy reagującej i wydzielanie siarkowodoru.

Po upływie kilkunastu minut od początku reakcji w kolbie zauważono osad (NaCl), który w miarę postępu reakcji się zwiększał.

Po upływie wspomnianych 3 godzin zawartość kolby miała wygląd następujący: na dnie biały osad chlorku sodowego, nad nim przezroczysta ciecz zabarwiona na żółto. Nie dając ostygnąć mieszaninie, odsączono chlorek sodowy. Z przesączu po ostygnięciu wykrystalizowały drobne bezbarwne kryształy. Kryształy odsączono, przemyto wodą od NaCl i przekrystalizowano z alkoholu.

Po pierwszej krystalizacji otrzymano 30 g prawie czystego produktu, co stanowi około 67% teoretycznej ilości.

Po kilku krystalizacjach z alkoholu, produkt topi się w 88,8—89,3° C.

Ilościowe określenie siarki metodą Carius'a dało wyniki, które świadczą o otrzymaniu siarczku para-metylofenacylu:

I 0,2802 g produktu dało 0,2204 $BaSO_4$
II 0,2617 „ „ „ 0,2064 „
Obliczono dla $(p\text{-}CH_3.C_6H_4.CO.CH_2)_2S$ — 10,75% S
Znaleziono: I — 10,74 „
II — 10,78 „

Siarczek para-metylofenacylu w stanie czystym nie posiada zapachu i nie jest napastliwy; nie rozpuszcza się w wodzie, trudno rozpuszcza się nawet we wrzącym eterze; w toluenie i acetonie rozpuszcza się łatwo:

w zwykłej temperaturze trudno rozpuszcza się w alkoholu, natomiast łatwo — we wrzącym alkoholu i ładnie zeń krystalizuje.

Kwas azotowy stężony (*d.* 1,4) reaguje z siarczkiem para-metylofenacylu już w zwykłej temperaturze; po słabem ogrzaniu mieszaniny następuje energiczna reakcja z wydzieleniem tlenków azotu. Z kwasem siarkowym stężonym (*d.* 1,84) siarczek badany widocznie nie reaguje w temperaturze pokojowej — przy podegrzaniu siarczek rozpuszcza się w kwasie siarkowym, przyczem mieszanina zabarwia się na kolor brunatny.

Alkoholowy roztwór NaOH reaguje z siarczkiem *p*-metylofenacylu już w temperaturze pokojowej, przyczem mieszanina zabarwia się na kolor ceglasto-czerwony.

Próba II. Wzięto 55 g (0,32 drob.) chlorku para-metylofenacylu w 150 cm^3 alkoholu i 39,2 g (0,16 drob.) siarczku sodowego w 250 cm^3 alkoholu. Czyli wzięto teoretyczne ilości reagentów w myśl wyżej przytoczonego równania. Tem samem wzięto stosunkowo znacznie więcej siarczku sodowego, niż w poprzedniem doświadczeniu, pozatem zachowano identyczne warunki.

Podczas reakcji miały miejsce te same zjawiska, które zostały zauważone w pierwszej próbie. W wyniku reakcji otrzymano lepszą wydajność. Mianowicie, po pierwszej krystalizacji otrzymano 35,8 g (73,5% wyd. teoretycznej) prawie czystego siarczku para-metylofenacylu. Produkt oczyszczony kilkakrotną krystalizacją z wrzącego alkoholu topi się w temp. 88,8°—89,3° C.

Dwuoksym siarczku para-metylofenacylu.

Próba I. W kolbie z dnem kulistem, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i lejek dzielący, zmieszano 4 g siarczku para-metylofenacylu, rozpuszczonego w 50 cm^3 alkoholu 96%, z roztworem 4,5 g chlorowodorku hydroksyloaminy w 15 cm^3 wody. Otrzymany roztwór ogrzano na łaźni wodnej do wrzenia i podtrzymując wrzenie, wkroplono z lejka dzielącego roztwór 7 g KOH w 25 cm^3 wody. (Stosunek drobinowy wziętych odczynników był mniej więcej następujący: na 1 drob. ketonu 5 drob. chlorowodorku i 9 drob. KOH).

Reakcja rozpoczęła się natychmiast. Każda kropla wpadającego roztworu KOH wywoływała biały dymek przy jednoczesnem pojawianiu się przemijającego ceglastego zabarwienia roztworu. W czasie reakcji wydzielał się amonjak i siarkowodór.

Po dodaniu całej ilości ługu, gotowano masę reagującą jeszcze 3 godziny, przyczem stale obserwowano wydzielanie się H_2S i NH_3.

W wyniku reakcji nie otrzymano poszukiwanego dwuoksymu.

Próba II. Mieszaninę 4,4 g siarczku para-metylofenacylu w 50 cm^3 alkoholu zmieszano z roztworem 4,1 g chlorowodorku hydroksyloaminy

w 12 cm^3 wody. Otrzymaną mieszaninę ochłodzono do + 9° i kroplami dodano również oziębiony roztwór 6,7 g KOH w 8 cm^3 wody. Masę reagującą stale utrzymywano w temp. 9°. (Stosunek drobinowy wziętych odczynników był mniej więcej następujący: na 1 drobinę siarczku para-metylofenacylu 4 drobiny chlorowodorku hydroksyloaminy i 8 drobin KOH). W miejscu zetknięcia się roztworów powstawało żółte zabarwienie, początkowo znikające szybko, później wolniej, w końcu cała masa przybrała żółte zabarwienie. Przez cały czas dodawania KOH (około 30 minut) nie wydzielał się ani H_2S ani NH_3.

Po upływie tego czasu mieszaninę stopniowo podegrzano do wrzenia, utrzymując następnie wrzenie w ciągu ½ godziny. W tym okresie reakcji wydzielały się nieznaczne ilości amonjaku.

Mieszaninę rozcieńczono 50 cm^3 wody destylowanej i zakwaszono rozcieńczonym kwasem siarkowym. Wypadł obfity śnieżno biały osad.

Produkt oczyszczono krystalizacją z rozcieńczonego alkoholu—otrzymano 3,2 g. Jest to dwuoksym para-metylofenacylu, jak wyjaśniają niżej przytoczone wyniki analizy, otrzymany z wydajnością około 65% teoretycznej ilości.

Próby określenia temp. topnienia otrzymanego dwuoksymu siarczku para-metylofenacylu: przy stopniowem ogrzewaniu dwuoksym brunatnieje, począwszy od temperatury 146,5° C; w temperaturze 158°—159° produkt topi się, rozkładając się, przyczem wyraźnie wydzielają się pęcherzyki gazu.

Jeżeli umieścić próbkę dwuoksymu w aparacie, uprzednio ogrzanym do 150°, to pierwsze zmiany zachodzą w 154°—155° i produkt topi się, rozkładając się w 159°—160°.

Analiza zapomocą spalenia z tlenkiem miedzi według Dumas'a.

I 0,2089 g produktu dało 16,3 cm^3 azotu przy 17°C i 736 mm.
II 0,2079 „ „ „ 16,2 „ „ „ 20 „ „ 738 „

Dla $C_{18}H_{20}O_2N_2S$ obliczono % N 8,53
Znaleziono I „ 8,72 II 8,69

Dwuoksym para-metylofenacylu krystalizuje w drobnych, bezbarwnych kryształkach; jest on nierozpuszczalny w wodzie, trudno rozpuszcza się w toluenie w temperaturze pokojowej, łatwo—we wrzącym toluenie, łatwo rozpuszcza się w eterze i alkoholu, najłatwiej w acetonie.

Otrzymanie chlorku para-bromofenacylu (*p*-$Br.C_6H_4.CO.CH_2Cl$).

Do reakcji wzięto: bromobenzen (C_6H_5Br) świeżo destylowany o temperaturze wrzenia 155°, świeżo otrzymany chlorobezwodnik kwasu chlorooctowego ($CH_2Cl.COCl$) ,wrzący w 106°; bezwodny chlorek glinu starannie sproszkowany; siarczek węgla świeżo destylowany, wrzący w 47°:

Doświadczenie wykonano w kolbie zaopatrzonej w termometr, lejek dzielący i chłodnicę zwrotną. Kolbę umieszczono na łaźni wodnej.

Aparat starannie wysuszono i zamknięto rurkami chlorowapiennemi. W kolbie umieszczono 234 g (~ 1,5 drob.) C_6H_5Br, 200 g (~ 1,5 drob.) $AlCl_3$ i 324 g (~ 4,2 drob.) CS_2.

Z lejka dzielącego wkroplono 169 g $CH_2Cl.COCl$ (~ 1,5 drob.) w ciągu 3 godz. i 15 min. Podczas wkraplania chlorobezwodnika zawartość kolby mieszano, utrzymując temperaturę 25°—30°. Po dodaniu wyżej wskazanej ilości chlorobezwodnika masę reagującą ogrzewano w 45°—50° w ciągu 4 godz., dopóki nie przestał wydzielać się chlorowodór. Po upływie tego czasu oddestylowano CS_2 w ilości 195 g w temp. 47°—51°, a pozostałość wylano na lód (początkowo wzięto 600 g lodu, następnie w miarę topnienia lodu dodawano świeże porcje; wszystkiego zużyto 900 g lodu) i zakwaszono 300 cm^3 kwasu solnego, (*d*.1,19). *Powstałą mieszaninę ogrzewano na łaźni wodnej z chłodnicą zwrotną w ciągu 1 godziny w temp. 60° przy stałem mieszaniu.* Wydzielony produkt (ciemno-brunatny) odsączono na lejku Büchnera, przemyto i wysuszono. Otrzymano 305 g surowego produktu. Produktu oczyszczonego dwukrotną krystalizacją z alkoholu otrzymano 268 g czyli ~ 77% ilości teoretycznej.

Produkt w ten sposób oczyszczony i wysuszony topi się w 116°—117,1°. Kryształy mają formę igieł i są zabarwione na kolor jasno-żółty.

Ponieważ w literaturze chlorek para-bromofenacylu [1]) opisano jako produkt bezbarwny, próbowano usunąć zabarwienie 2-krotnem gotowaniem alkoholowego roztworu produktu z węglem kostnym (razem ~ 20 godzin) i 11-krotną krystalizacją z wrzącego alkoholu, lecz produkt pozostał koloru jasno-żółtego.

Po wysuszeniu nad $CaCl_2$ i parafiną, produkt topi się jak i po 2-ukrotnej krystalizacji w 116°—117,1°.

Chlorek para-bromofenacylu wywołuje silne łzawienie, drażni nos i skórę. Na rękach wywołuje zapalenie skóry.

Siarczek para-bromofenacylu. (*p*-$Br.C_6H_4.CO.CH_2)_2S$.

Do reakcji wzięto 38 g (~ 0,16 drob.) czystego chlorku para-bromofenacylu (*p*-$Br.C_6H_4.CO.CH_2Cl$), 20 g (~ 0,08 drob.) siarczku sodowego ($Na_2S.9H_2O$); jako rozpuszczalnik użyto alkohol 96%.

Reakcję przeprowadzono w kolbie litrowej, zaopatrzonej w lejek dzielący i chłodnicę zwrotną.

W kolbie umieszczono roztwór chlorku para-bromofenacylu w 150 cm^3 alkoholu. Mieszaninę podegrzano na łaźni wodnej i w temp. wrzenia alkoholu wkroplono ciepły roztwór (~ 60°) 20 g (~ 0,08 drob.) $Na_2S.9H_2O$ w 100 cm^3 alkoholu. Wkraplanie trwało 1 godz. 15 min. Reakcji towarzyszyły zjawiska opisane przy syntezie siarczku fenacylu [2]) i siarczku

[1]) Collet C. r. 125, 718.

[2]) A. Chrząszczewska i S. Chwaliński. Roczn. Chem. 7, 67 (1927).

para-metylofenacylu[1]). Po dodaniu oznaczonej ilości siarczku sodowego masę reagującą gotowano jeszcze 1 godzinę.

Po skończonej reakcji i ostygnięciu, kolba reakcyjna zawierała płyn pomarańczowy, nieznaczną ilość kryształów w postaci błyszczących blaszek obok białego osadu NaCl. Część stałą odsączono na lejku Büchnera i przemyto od NaCl. W ten sposób otrzymano tylko 1 g poszukiwanego produktu. 30,8 g produktu otrzymano z przesączu po stężeniu tego ostatniego i ostygnięciu w postaci jasno żółtego proszku (prawie białego).

Po dwukrotnej krystalizacji z acetonu otrzymano czysty siarczek parabromofenacylu w ilości ~30 g co stanowi ~ 85,5% ilości teoretycznej.

Siarczek para-bromofenacylu [$(p\text{-Br.C}_6\text{H}_4\,\text{CO.CH}_2)_2\,\text{S}$] krystalizuje w postaci blaszek, które topnieją w 142,2°—143,1°C.

Siarczek poszukiwany rozpuszcza się dobrze we wrzącym acetonie, trudno rozpuszcza się w acetonie o temp. pokojowej, w alkoholu i eterze jest trudno rozpuszczalny.

Siarczek para-bromofenacylu nie jest napastliwy.

Analiza ilościowa na chlor i siarkę według metody Carius'a dała wyniki następujące:

I	0,2035 g produktu dało	AgBr	—	0,1784 g
	„ „ „ „	$BaSO_4$	—	0,1110 „
II	0,2160 „ „ „	AgBr	—	0,1893 „
	„ „ „ „	$BaSO_4$	—	0,1172 „
Dla $C_{16}H_{12}O_2Br_2S$ obliczono		% Br	—	37,35
		„ S	—	7,49
	Znaleziono I	„ Br	—	37,28
	„ II	„ Br	—	37,29
	„ I	„ S	—	7,46
	„ II	„ S	—	7,45

Dwuoksym siarczku para bromofenacylu $(p\text{-Br.C}_6\text{H}_4\text{.C.CH}_2)_2\text{S}$ (N.OH)

W kolbie zaopatrzonej w termometr, wkraplacz i chłodnicę zwrotną zmieszano roztwór 3 g (~0,007 drob.) siarczku para-bromofenacylu w 30 cm^3 alkoholu z roztworem 2,08 g (0,03 drob.) chlorowodorku hydroksyloaminy w 6 cm^3 wody. Mieszaninę ochłodzono do +9° i do niej wkroplono w ciągu ½ godziny roztwór około 3,3 g (około 0,06 drob.) KOH w 4 cm^3 wody ochłodzonej do +9°. W czasie wkraplania masę reagującą mieszano, utrzymując stale temperaturę około 9°.

W miejscu zetknięcia się roztworu KOH z mieszaniną powstawało żółte zabarwienie, które początkowo znikało natychmiast. Po dodaniu około po-

[1]) Pierwsza część pracy niniejszej.

łowy roztworu KOH zawartość kolby zabarwia się na żółty kolor. Po wkropleniu całego roztworu KOH, masę reagującą stopniowo ogrzano (w ciągu 1 godz. do temperatury wrzenia ($\sim$ 80°C) i gotowano 15 minut.

Po ostygnięciu kolba reakcyjna zawierała płyn koloru żółtego i na ściankach drobne kryształki. Wytwór reakcji wylano do wody i zakwaszono rozcieńczonym H_2SO_4. Przytem wytrącił się obfity bezbarwny osad drobno krystaliczny. Kryształy odsączono, przemyto wodą i wysuszono — otrzymano 3,3 g. Produkt oczyszczono dwukrotną krystalizacją z alkoholu i wysuszono nad $CaCl_2$ i parafiną. Po pierwszej krystalizacji otrzymano 3,1 g, co stanowi około 97% wydajności teoretycznej.

Dwuoksym siarczku para-bromofenacylu krystalizuje w bezbarwnych igłach i topi się w temp. 180°—180,5° wyraźnie rozkładając się. Mianowicie produkt żółknie w temp. 150°—153° i w miarę podnoszenia temperatury ciemnieje, wreszcie w temperaturze topnienia przybiera kolor ciemno pomarańczowy i wydziela pęcherzyki gazu.

Analiza zapomocą spalania z tlenkiem miedzi według Dumas'a dała wyniki następujące:

I 0,2981 g produktu dało 16,4 cm^3 N przy 21° i 745, 4 mm.
II 0,2620 „ „ „ 14,5 „ „ „ „ „
Dla $C_{16}H_{14}O_2Br_2N_2S$ obliczono % N — 6,11
Znaleziono I „ — 6,10
II „ — 6,10

Dwuoksym siarczku para-bromofenacylu rozpuszcza się w eterze i acetonie na zimno, w alkoholu na gorąco. W wodzie ani zimnej, ani gorącej dwuoksym praktycznie się nie rozpuszcza, w dwusiarczku węgla nie rozpuszcza się także.

Dwuoksym siarczku para-chlorofenacylu.

Produkt wyjściowy do otrzymania poszukiwanych dwuoksymu i dwufenylohydrazonu siarczku para-chlorofenacylu — siarczek para-chlorofenacylu syntetyzowano działaniem siarczku sodowego na chlorek para-chlorofenacylu w rozczynie alkoholowym (alkohol 96%) w warunkach podanych do wiadomości [1]).

Dla otrzymania dwuoksymu siarczku para-chlorofenacylu $[p\text{-}Cl.C_6H_4.C(:N.OH).CH_2]_2S$ wzięto reagenty w stosunku następującym: na 1 drob. siarczku para-chlorofenacylu $\sim$ 4 dr. chlorowodorku hydroksyloaminy i $\sim$ 8 drob. wodorotlenku potasu.

Podobnie jak i wyżej opisane analogiczne doświadczenia, syntezę dwuoksymu wykonano w kolbie, zaopatrzonej w termometr, wkraplacz i chłodnicę zwrotną.

---

[1]) A. Chrząszczewska i S. Chwaliński. Roczn. Chemji, 7, 67 (1927).

para-metylofenacylu[1]). Po dodaniu oznaczonej ilości siarczku sodowego masę reagującą gotowano jeszcze 1 godzinę.

Po skończonej reakcji i ostygnięciu, kolba reakcyjna zawierała płyn pomarańczowy, nieznaczną ilość kryształów w postaci błyszczących blaszek obok białego osadu NaCl. Część stałą odsączono na lejku Büchnera i przemyto od NaCl. W ten sposób otrzymano tylko 1 g poszukiwanego produktu. 30,8 g produktu otrzymano z przesączu po stężeniu tego ostatniego i ostygnięciu w postaci jasno żółtego proszku (prawie białego).

Po dwukrotnej krystalizacji z acetonu otrzymano czysty siarczek parabromofenacylu w ilości $\sim$30 g co stanowi $\sim$ 85,5% ilości teoretycznej.

Siarczek para-bromofenacylu $[(p\text{-Br.}C_6H_4\,CO.CH_2)_2\,S]$ krystalizuje w postaci blaszek, które topnieją w 142,2°—143,1°C.

Siarczek poszukiwany rozpuszcza się dobrze we wrzącym acetonie, trudno rozpuszcza się w acetonie o temp. pokojowej, w alkoholu i eterze jest trudno rozpuszczalny.

Siarczek para-bromofenacylu nie jest napastliwy.

Analiza ilościowa na chlor i siarkę według metody Carius'a dała wyniki następujące:

I	0,2036 g produktu dało	AgBr	—	0,1784 g
	„ „ „ „	$BaSO_4$	—	0,1110 „
II	0,2160 „ „ „	AgBr	—	0,1893 „
	„ „ „ „	$BaSO_4$	—	0,1172 „
Dla $C_{16}H_{12}O_2Br_2S$ obliczono		% Br	—	37,35
		„ S	—	7,49
Znaleziono	I	„ Br	—	37,28
„	II	„ Br	—	37,29
„	I	„ S	—	7,46
„	II	„ S	—	7,45

Dwuoksym siarczku para bromofenacylu $(p\text{-Br.}C_6H_4.\underset{\underset{N.OH}{\|}}{C}.CH_2)_2S$

W kolbie zaopatrzonej w termometr, wkraplacz i chłodnicę zwrotną zmieszano roztwór 3 g ($\sim$0,007 drob.) siarczku para-bromofenacylu w 30 cm³ alkoholu z roztworem 2,08 g (0,03 drob.) chlorowodorku hydroksyloaminy w 6 cm³ wody. Mieszaninę ochłodzono do $+9^0$ i do niej wkroplono w ciągu ½ godziny roztwór około 3,3 g (około 0,06 drob.) KOH w 4 cm³ wody ochłodzonej do $+9^0$. W czasie wkraplania masę reagującą mieszano, utrzymując stale temperaturę około 9°.

W miejscu zetknięcia się roztworu KOH z mieszaniną powstawało żółte zabarwienie, które początkowo znikało natychmiast. Po dodaniu około po-

[1]) Pierwsza część pracy niniejszej.

łowy roztworu KOH zawartość kolby zabarwia się na żółty kolor. Po wkropleniu całego roztworu KOH, masę reagującą stopniowo ogrzano (w ciągu 1 godz. do temperatury wrzenia ($\sim$ 80°C) i gotowano 15 minut.

Po ostygnięciu kolba reakcyjna zawierała płyn koloru żółtego i na ściankach drobne kryształki. Wytwór reakcji wylano do wody i zakwaszono rozcieńczonym H_2SO_4. Przytem wytrącił się obfity bezbarwny osad drobno krystaliczny. Kryształy odsączono, przemyto wodą i wysuszono — otrzymano 3,3 g. Produkt oczyszczono dwukrotną krystalizacją z alkoholu i wysuszono nad $CaCl_2$ i parafiną. Po pierwszej krystalizacji otrzymano 3,1 g, co stanowi około 97% wydajności teoretycznej.

Dwuoksym siarczku para-bromofenacylu krystalizuje w bezbarwnych igłach i topi się w temp. 180°—180,5° wyraźnie rozkładając się. Mianowicie produkt żółknie w temp. 150°—153° i w miarę podnoszenia temperatury ciemnieje, wreszcie w temperaturze topnienia przybiera kolor ciemno pomarańczowy i wydziela pęcherzyki gazu.

Analiza zapomocą spalania z tlenkiem miedzi według Dumas'a dała wyniki następujące:

I 0,2931 g produktu dało 16,4 cm³ N przy 21° i 745, 4 mm.
II 0,2620 „ „ „ 14,5 „ „ „ „ „
Dla $C_{16}H_{14}O_2Br_2N_2S$ obliczono % N — 6,11
Znaleziono I „ — 6,10
II „ — 6,10

Dwuoksym siarczku para-bromofenacylu rozpuszcza się w eterze i acetonie na zimno, w alkoholu na gorąco. W wodzie ani zimnej, ani gorącej dwuoksym praktycznie się nie rozpuszcza, w dwusiarczku węgla nie rozpuszcza się także.

Dwuoksym siarczku para-chlorofenacylu.

Produkt wyjściowy do otrzymania poszukiwanych dwuoksymu i dwufenylohydrazonu siarczku para-chlorofenacylu — siarczek para-chlorofenacylu syntetyzowano działaniem siarczku sodowego na chlorek para-chlorofenacylu w rozczynie alkoholowym (alkohol 96%) w warunkach podanych do wiadomości [1]).

Dla otrzymania dwuoksymu siarczku para-chlorofenacylu [*p*-Cl . C_6H_4 . . C(: N . OH) . $CH_2]_2S$ wzięto reagenty w stosunku następującym: na 1 drob. siarczku para-chlorofenacylu $\sim$ 4 dr. chlorowodorku hydroksyloaminy i $\sim$ 8 drob. wodorotlenku potasu.

Podobnie jak i wyżej opisane analogiczne doświadczenia, syntezę dwuoksymu wykonano w kolbie, zaopatrzonej w termometr, wkraplacz i chłodnicę zwrotną.

---

[1]) A. Chrząszczewska i S. Chwaliński. Roczn. Chemji, 7, 67 (1927).

W kolbie zmieszano roztwory 5,1 g czystego para-chlorofenacylu w 50 cm^3 alkoholu i 4,2 g chlorowodorku hydroksyloaminy w 12 cm^3 wody. Wyżej opisaną mieszaninę oziębiono do + 9° i wkroplono również oziębiony do 9° roztwór 6,7 g wodorotlenku potasowego w 8 cm^3 wody w ciągu 15 minut. Następnie masę reagującą stopniowo podgrzewano w ciągu godziny do temp. wrzenia i gotowano 15 minut.

Podczas reakcji miały miejsce te same zjawiska, które zostały zauważone przy syntezie innych wyżej opisanych dwuoksymów w warunkach analogicznych.

Po upływie tego czasu ostudzoną zawartość kolby wylano do 50 cm^3 wody (o temp. pokojowej) i zakwaszono rozcieńczonym kwasem siarkowym. Wytrącił się biały osad, który odsączono, przemyto wodą i wysuszono. Otrzymano w ten sposób 5,3 g prawie bezbarwnego produktu.

Produkt oczyszczono dwukrotną krystalizacją z alkoholu i wysuszono nad $CaCl_2$ i parafiną.

Po pierwszej krystalizacji otrzymano prawie czysty dwuoksym siarczku para-chlorofenacylu w ilości 3,7 g czyli około 66% ilości teoretycznej.

Dwuoksym siarczku para-chlorofenacylu krystalizuje z alkoholu w bezbarwnych drobnych kryształkach, które topią się w 150°—150,5°, wyraźnie rozkładając się z wydzieleniem pęcherzyków gazu.

Wyniki analizy zapomocą spalania z tlenkiem miedzi według Dumas'a świadczą o otrzymaniu poszukiwanego dwuoksymu siarczku para-chlorofenacylu.

I 0,1971 g produktu dało 13 cm^3 N przy 17,5° i 760,5 mm.
II 0,1964 „ „ „ 11,5 „ „ „ 11,5° „ 754 „
Dla $C_{16}H_{14}O_2Cl_2N_2S$ obliczono % N — 7,58
Znaleziono I „ — 7,60 II „ — 7,53.

Dwuoksym siarczku para-chlorofenacylu rozpuszcza się dobrze w alkoholu, eterze, acetonie.

Dwufenylohydrazon siarczku para-chlorofenacylu (p-$Cl.C_6H_4.C.CH_2)_2S$ (N.NH.C_6H_5)

Dwufenylohydrazon siarczku p-chlorofenacylu otrzymano w warunkach następujących:

W kolbie zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i lejek dzielący rozpuszczono 3 g siarczku p-chlorofenacylu (topniejącego w 120°—121° C) w 75 cm^3 alkoholu i roztwór ogrzano do wrzenia. Do tego wrzącego roztworu wkroplono w ciągu 10 minut 5 g fenylohydrazyny rozpuszczonej w 15 cm^3 18%-go wodnego kwasu octowego i mieszaninę gotowano jeszcze 1 godz. 15 min. Po upływie tego czasu mieszaninę ochłodzono

do — 5° C. Wypadł żółty osad, który odsączono i wysuszono w eksykatorze pod zmniejszonem ciśnieniem. Produkt oczyszczono powtórną krystalizacją z dużej ilości wrzącego alkoholu. Mianowicie przy pierwszej krystalizacji 4 g produktu rozpuszczono w 100 cm^3 wrzącego alkoholu, a następnie roztwór ochłodzono do — 5° C i tę temperaturę utrzymywano w ciągu 1 godziny. Przytem bardzo powoli krystalizował jasno żółty produkt.

Kryształy odsączono i wysuszono w eksykatorze nad $CaCl_2$ i parafiną pod zmniejszonem ciśnieniem. Otrzymano w ten sposób 3 g prawie czystego produktu, jak to wskazuje analiza przez spalenie z tlenkiem miedzi według Dumas'a:

0,1805 produktu dało 16,5 cm^3 N przy temp. 16° i 757,5 mm.
Obliczono dla $C_{28}H_{21}N_1Cl_2S$ — 10,78 % N
Znaleziono — 10,56 „

Do drugiej krystalizacji wzięto 1,4 g produktu i rozpuszczono w 50 cm^3 wrzącego alkoholu. Po dłuższem chłodzeniu (około 2,5 godz.) w temp. — 5° do — 6° wykrystalizowały drobne kryształy jasno żółtego koloru. Odsączony produkt wysuszono w eksykatorze nad $CaCl_2$ i parafiną pod zmniejszonem ciśnieniem.

W ten sposób oczyszczony produkt topi się w temp. 127°—128° rozkładając się. Dwufenylohydrazon siarczku para-chlorofenacylu rozpuszcza się w eterze, acetonie, ligroinie (na gorąco) i bardzo trudno rozpuszcza się w alkoholu.

Analiza przez spalenie z tlenkiem miedzi według Dumas'a dała wyniki następujące:

I 0,1785 g produktu dało 17,35 cm^3 N przy 19° i 740,8 mm.
II 0,1684 „ „ „ 15,77 „ „ „ 16° „ 748,5 „
Dla $C_{28}H_{21}N_4Cl_2S$ obliczono — 10,78 % N
Znaleziono I — 10,83; II — 10,70.

Warszawa. Laboratorjum chemiczne Wolnej Wszechnicy Polskiej.

Résumé.

On a obtenu les nouveaux composés suivants:

I. (*Para*-$CH_3.C_6H_4.CO.CH_2)_2S$ fusible à 88,8°—89,3° C;

II. (*Para*-$CH_3.C_6H_4.C(=N.OH).CH_2)_2S$ fusible à 158°—159° C avec décomposition;

III. (*Para*-$Cl.C_6H_4.C(=N.OH).CH_2)_2S$ fusible à 150°—150,5° avec décomposition;

IV. (*Para*-Cl.C_6H_4.C.CH_2)$_2$S fusible à 127°—128° avec décomposition;
‖
N.NH.C_6H_5

V. (*Para*-Br.C_6H_4.CO.CH_2)$_2$S fusible à 142,2°—143,1° C;

VI. (*Para*-Br.C_6H_4.C.CH_2)$_2$S fusible à 180°—180,5° C avec décomposition.
‖
N.OH

On a obtenu environ 77% du rendement théorique de l'acétone para-Br.C_6H_4.CO.CH_2.Cl, en décomposant le complèxe de l'acétone avec $AlCl_3$ en chauffant.

Varsovie.

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.—
Bibliografja 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.

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.

B. MÉMOIRES PRÉSENTÉS À LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE POLOGNE:

35. *F. Dobrzyński:* Etudes sur le volume actif 369
36. *S. Poznański:* Sur l'équilibre de la réaction d'éthérification dans la phase liquide 377
37. *A. Gałecki et R. Spychalski:* Recherches préliminaires sur l'action de lumière sur les hydrosoles de l'argent à grains semblables . 394
38. *E. Gryszkiewicz-Trochimowski et S. F. Sikorski:* Sur les propriétés optiques de l'arsenic II 405
39. *E. Gryszkiewicz-Trochimowski, M. Buczwiński et J. Kwapiszewski:* Recherches sur les composés organiques d'arsenic. Action des alcalis sur le chlorure de diéthylarsine 423
40. *A. Chrząszczewska et S. Chwaliński:* Sur certains dérivés du sulfure de phénacyle 432

Drukarnia L. Nowaka, Warecka 12, tel. 244-99.